

Untersuchung zur Entfernung von Metallen aus Grubenwässern mit Hilfe von Kreidekalk

Diplomarbeit zur Erlangung des Magistergrades an der
naturwissenschaftlichen Fakultät der Paris–Lodron–Universität
Salzburg

eingereicht von Daniela Sager

betreut durch

Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Riepe, Institut für Chemie und Biochemie,
Universität Salzburg

Univ.-Prof. Dr. Paul Ney, Institut für Mineralogie,
Universität Salzburg

Oktober 2003, Universität Salzburg, Erdwissenschaften

**Wenn du einen Tiger erlegen willst,
so töte ihn zuerst im Geiste;
alles andere sind nur noch Formalitäten.**

Indisches Sprichwort

INHALTSVERZEICHNIS

1. ABSTRACT.....	3
2. EINLEITUNG.....	4
2.1. Problemstellung.....	4
2.2. Vorgeschichte.....	5
2.3. Zielsetzung.....	5
3. EINFÜHRUNG IN DAS ARBEITSGEBIET.....	7
3.1. Geographischer Überblick.....	7
3.2. Topographie und Klima im Arbeitsgebiet.....	8
3.3. Geologie und Petrologie.....	10
3.4. Sulfiderzbergbau am Silberberg.....	14
3.5. Schwermetallbelastung am Silberberg.....	17
4. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	19
4.1. Verwitterung der Sulfidminerale.....	19
4.2. Neutralisation mit CaCO_3	20
4.3. Existenzbereiche der Metall-Aquo-, Hydroxo- und Oxo-Komplex.....	21
4.4. Anforderungen an Oberflächenwässer.....	24
5. PRAKTISCHE SCHWIERIGKEITEN.....	26
5.1. Beschränkte Möglichkeit zu Analysen und Versuchen vor Ort.....	26
5.2. Abscheidung von Eisen aus den Grubenwässern.....	27
5.3. Beschränkung auf den Kreidekalk von Söhlde.....	28
5.4. Notwendigkeit eines Adsorbens für Eisenverbindungen.....	29
6. PERKOLATIONSVERSUCHE.....	31
6.1. Grubenwässer.....	31
6.2. Versuchstechnik im Labor.....	32
6.3. Versuchstechnik vor Ort.....	35
6.4. Modell für das Langzeitverhalten der Versuchsanordnung.....	40
7. ANGEWANDTE WASSERANALYTIK.....	46
7.1. Grundlagen der ICP-OES.....	46
7.2. Grundlagen der AAS.....	48
7.3. Grundlagen der Photometrie.....	51
7.4. Grundlagen der Ionenchromatographie.....	52
7.5. Analysenergebnisse der abfließenden, dekontaminierten Lösungen.....	53
7.5.1. <i>ICP-OES</i>	54
7.5.2. <i>AAS</i>	55
7.5.3. <i>Photometrie</i>	60
7.5.4. <i>Ionenchromatographie</i>	61

8. ANALYTIK UND PETROGRAPHIE DES KREIDEKALKS.....	63
8.1. Grundlagen der RFA.....	63
8.2. Grundlagen der REM.....	64
8.3. Grundlagen der Röntgendiffraktometrie.....	66
8.4. Analysenergebnisse des Kreidekalks und der Adsorbentien.....	68
8.4.1. RFA.....	68
8.4.2. REM.....	70
8.4.3. Röntgendiffraktometrie.....	71
8.5. Siebanalyse.....	72
8.5.1. Ergebnisse der Siebanalyse.....	72
9. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK.....	74
10. DANK.....	77
11. VERZEICHNISSE.....	79
11.1. Abkürzungsverzeichnis.....	79
11.2. Literaturverzeichnis.....	81
12. ANHANG.....	84
12.1. Daten zur Wasseranalytik ICP-OES.....	84
12.2. Auswertung der RFA.....	87
12.2.1. Kreidekalk (<i>alle aus Füllung 2</i>).....	87
12.2.2. Quarzwolle.....	89
12.2.3. Glaswolle.....	90
12.3. REM – GALERIE.....	92
12.4. Diffraktogramme.....	97
12.5. Qualitative Auswertung der EDX-Analysen.....	105
12.6. Ausschnitt aus der Geologischen Karte.....	114
12.6.1. Geologische Karte von Bayern 1 : 25.000 Bodenmais.....	111
12.6.2. Geologische Karte von Bayern 1 : 500.000.....	112

1. ABSTRACT

Bodenmais is a health resort in the Bavarian forest. In the nearby Silberberg there was over a long period mining activity on pyrite and pyrrhotite for the production of ferric oxide and ferric vitriol and secondary sphalerite, galena and chalcopyrite for winning of silver, copper and lead.

Those sulfide minerals react under the influence of oxygen to sulfate (oxidation). Maybe some kind of bacteria is able to speed up this process. So in aqueous solutions the pH-value is reduced to 2-3 due to the diluted sulfuric acid. Important parameters for the characterization of water are the pH-value and the conductivity. The pH-value of acid mine water in Bodenmais differs between 2,64 and 2,90 and the conductivity between 796 and 1224 $\mu\text{S}/\text{cm}$. This variability depends on the current season, e.g. dilution by melted snow and ice.

In the same time different metals (e.g. aluminum, cadmium, chrome, copper, iron, lead, manganese, mercury, nickel, zinc) are mobilized. The resulting solutions have temporary different concentrations of these metals and some of these concentrations are too high relating to threshold values and so they are not allowed to be mixed with surface water.

Because of these conditions the mine water has to be treated. One option is the percolation of the acid mine water through chalky limestone. This limestone is porous and shows a very reactive surface which is important to neutralize the mine water to a pH-value of 6-7, so the metals are precipitated as hydroxides.

Because of the high concentrations of iron and aluminum an adsorbing material was used, e.g. glass wool, which should precipitate those metal-hydroxides too and should prevent that the reactive surface of the chalky limestone will be barred.

The first step of the mine water treatment was the neutralization, which was achieved without problems. Over a period of six hours the pH-value was constantly between 6-7. The second step the precipitation of the metals turned out to be more complicated. With the current test conditions the threshold values are not fallen short of but the concentrations of several metals are drastically reduced.

The water analyses were carried out by ICP-OES (optical emission spectrometry with inductively coupled plasma), AAS (atom absorption spectrometry) and photometry (UV/Vis spectrometry) for cations and with IC (ion chromatography) for anions. The analyses for the chalky limestone were carried out by XRF (X-ray fluorescence), XRD (X-ray diffraction) and SEM- (scanning electron microprobe) investigations.

2. EINLEITUNG

2.1. Problemstellung

Am Silberberg bei Bodenmais im Bayrischen Wald wurden jahrhundertlang als Erzminerale Pyrrhotin (Magnetkies) und Pyrit vor allem zur Gewinnung von Eisenoxid und Eisenvitriol bergmännisch abgebaut. In kleinerem Maß enthielt das Erz Sphalerit (Zinkblende), Galenit und Chalcopyrit, die Anlass zur Gewinnung von Silber, Kupfer und Blei waren. Diese Sulfidminerale unterliegen bei der Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser, eventuell unter Mitwirkung bestimmter Bakterien, einer raschen und intensiven Verwitterung. Daraus resultieren umweltschädigende und giftige Lösungen von verdünnter Schwefelsäure mit zeitlich und örtlich unterschiedlichen Gehalten an Metallen, die als Sicker- und Grubenwässer an die Oberfläche gelangen. Besonders die Abraumhalden sind der Verwitterung ungehindert ausgesetzt. Infolge natürlicher Auslaugung durch die Niederschläge entstehen eisenhaltige Lösungen, die ständig und seit langer Zeit aus den Halden herausfließen und sich dabei mit anderen Oberflächengewässern mischen und in ihrem Bachbett alles gelb- bis rotbraun oder rot färben und eine nahezu völlige biologische Verödung bewirken (NEY, 2000). Im Vergleich zu unbelasteten Wässern können aus dem Erzbergbau Elementkonzentrationen resultieren, die um das 100-fache erhöht sind. Saure Grubenwässer sind durch sehr niedrige pH-Werte und positive E_h -Potentiale charakterisiert (Abb. 1). Als Folge der niedrigen pH-Werte von 2,6 – 3 werden Verwitterungs- und Lösungsprozesse zudem beschleunigt.

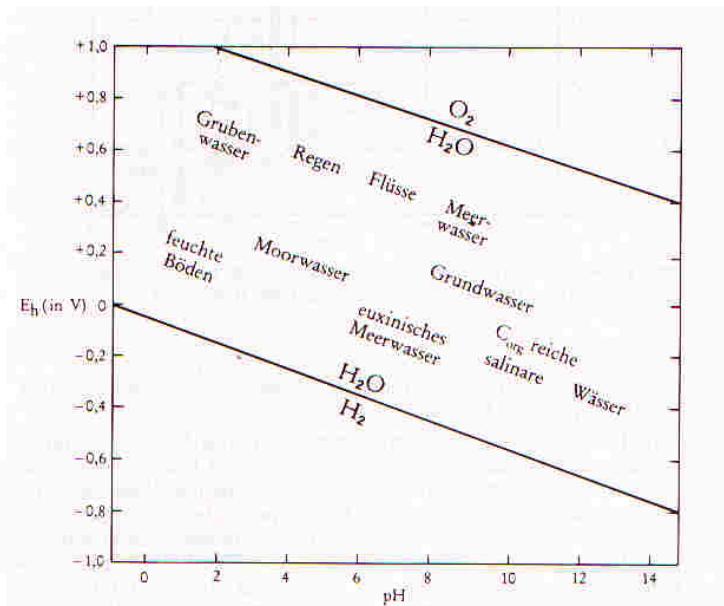


Abb. 1: Häufig vorkommende E_h / pH – Bedingungen natürlicher Wässer, HÖELTING (1996)

2.2. Vorgeschichte

In den 70er und 80er Jahren gehörte das aufgelassene Sulfiderzbergwerk Bodenmais zur BHS - Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke AG, München. Im Jahr 1986 wurde die BHS vom Wasserwirtschaftsamt Deggendorf auf Grund einer Bürgerinitiative aufgefordert, Maßnahmen zur Entsorgung der schwermetallhaltigen Grubenwässer zu ergreifen.

Nach einer Besprechung im Jahr 1986, an der Vertreter aller beteiligten Interessenten teilnahmen, wurde Prof. Dr. Paul Ney von der BHS beauftragt, ein Gutachten über die Angelegenheit anzufertigen. Aufgrund des Gutachtens wurden die an mehreren Stellen am Silberberg zutage tretenden Grubenwässer in einer Ringleitung zusammengefasst. Außerdem sollte die BHS überlegen, ob es möglich ist, die Grubenwässer auf möglichst wirtschaftliche Weise, d.h. ohne zusätzliche Arbeitskraft und mittels eines einfachen Verfahrens, zu entsorgen.

1996 vollzog sich ein Eigentümerwechsel des Erzbergwerkes in Bodenmais. Das Erzbergwerk einschließlich des Schaubergwerkes und Geländes am Silberberg wurde von einigen ehemaligen Bergleuten käuflich erworben. Die derzeitigen Eigentümer sind vermutlich nicht mit den Verpflichtungen zur Entsorgung der Grubenwässer vertraut, die den früheren Besitzern auferlegt wurden. Dadurch ist auch ein mit dem Salzbergwerk Berchtesgaden, das bis zum Jahre 1996 als Teilbetrieb der BHS für das Erzbergwerk zuständig war, vereinbarter Forschungsauftrag gegenstandslos geworden und ohne finanzielle Unterstützung geblieben.

2.3. Zielsetzung

Ziel dieser Diplomarbeit ist es, ein Sanierungsverfahren auszuarbeiten, damit die dekontaminierten Wässer den entsprechenden Bestimmungen für die in der Bundesrepublik Deutschland gültigen Anforderungen an die Gewässergütekasse II/III bzw. an Abwässer von Direkeinleitern (speziell für metallverarbeitende Betriebe) genügen.

Die erste Maßnahme zur Sanierung muss eine Neutralisation – eine Erhöhung des pH-Wertes von 2,65 auf 6 bis 7 sein.

Die zweite Maßnahme ist die Abscheidung der Metalle als Hydroxide infolge der pH-Wert Erhöhung. Die wirtschaftlichste Base ist Calciumcarbonat = Kalkstein.

Im Labor sollen Modellversuche durchgeführt werden, die zeigen sollen, ob es möglich ist, mit dem eingesetzten Kreidekalk diese Ziele zu erreichen und wann die neutralisierende und Metall-Ionen abscheidende Wirkung einer bestimmten Kreidekalkmenge erschöpft ist, d.h.

wie viele m³ des Bodenmaiser Grubenwassers durch den eingesetzten Kreidekalk neutralisiert und von Metall-Ionen befreit werden können.

Im Anschluss an diese Modellversuche sollen die Perkolationsversuche unter den tatsächlichen Bedingungen vor Ort in Bodenmais erprobt werden. Als Versuchsanordnung dient ein Plexiglasturm mit vier Siebböden (Abb. 2), die mit einer bestimmten Menge an Kreidekalk gefüllt werden. In den Perkolationsversuchen sollen die zu reinigenden Grubenwässer mit verschiedenen Durchlaufzeiten über den Kreidekalk geleitet werden. Kombiniert werden die Versuche mit einer entsprechenden Wasseranalytik (ICP-OES, AAS und Photometrie für Kationen und Ionenchromatographie für Anionen) auf die oben erwähnten Metall-Ionen.



Abb. 2: Plexiglasturm mit 4 Siebböden, Versuchstechnik vor Ort in Bodenmais

3. EINFÜHRUNG IN DAS ARBEITSGEBIET

3.1. Geographischer Überblick

Bodenmais ist ein heilklimatischer Kurort im Naturpark Bayerischer Wald (Abb. 3). Der Bayerische Wald wird im Norden und NE von der Grenze zu Böhmen (Tschechien) durch den Grenzkamm des Künischen Gebirges mit den Berggipfeln Kleiner Osser (1266 m) und Großer Osser (1293 m), weiter durch den Großen Falkenstein (1312 m), Rachel (1453 m), Lusen (1370 m), Hochstein (1330 m), Dreisesselberg (1312 m) und Plöckenstein (1378 m) begrenzt. Im Norden und NW bildet der Oberpfälzer Wald mit der Grenzlinie Bodenwörther- und Chamer-Bucht und der Cham-Further Senke die natürliche Abtrennung. Im Süden und SW bildet die Donau die morphologische Umrandung und im Westen der Regenfluss. Im Osten wird der Bayerische Wald durch die Landesgrenzen zum oberösterreichischen Mühlviertel entlang des Gegenbaches und der Großen Mühl begrenzt. Das Gebiet südlich des Bayerischen Pfahls (große geologische Bewegungszone) trägt den Namen Vorderer Bayerischer Wald zur Unterscheidung vom Hinteren Bayerischen Wald.



Abb. 3: Geographische Lage von Bodenmais, aus PFEUFER (1976)

Der Ort Bodenmais (Abb. 5) liegt im Hinteren Bayerischen Wald auf einer Höhe von 688 m. ü. d. M. am Südfuß des 1458 m hohen Arbers. Bodenmais liegt etwa 25 km SW von der tschechischen Grenze (Grenzort Bayerisch Eisenstein) und rund 70 km östlich von

Regensburg entfernt. Das Wahrzeichen von Bodenmais ist der südöstlich gelegene Silberberg (955 m) mit seinem markanten Doppelgipfel der Bischofshaube (Abb. 4).



Abb. 4: Blick auf die Nordseite des Silberberges

3.2. Topographie und Klima im Arbeitsgebiet

Der Hauptgebirgszug des Hinteren Bayerischen Waldes weist die Gebirgsgipfel des Großen Arber (1456 m), des Rachel (1453 m), des kleinen Arber (1384 m) und des Lusen (1373 m) auf. Aufgrund der eiszeitlichen Überprägung sind flache, abgeschliffene Gipfelformen und Karseen (Arberseen und Rachelsee) charakteristisch. PFAFFL (1993) weist auf folgende bedeutende Merkmale der Geomorphologie des Bayerischen Waldes hin: Relikte von tertiären Grundgebirgshochflächen mit Rotlehmresten und mächtige glaziofluviatile und limnische Talverfüllungen. Der Bayerische Wald ist durch ein typisches Mittelgebirgsklima geprägt, d.h. ein kurzer Frühling (in höheren Lagen Schnee bis April), ein manchmal etwas feuchter Sommer, ein schöner, klarer Herbst und vor allem im Hinteren Wald, ein langer und harter Winter (erste Schneefälle oft schon Ende Oktober). Die erheblichen Temperaturniedrigungen ergeben sich daraus, dass neben den aus westlicher Richtung kommenden, meist feuchtigkeitsbringenden Winden im ostbayerischen Raum die kalten trockenen Winde aus östlicher Richtung dominieren, die in dieser Gegend auch als „Böhmerwind“ bezeichnet werden und in den Wintermonaten hohe Windgeschwindigkeiten erreichen können (EIBERWEISER, 1995). Nach FÖRSTER (1988) liegt im Inneren Bayerischen Wald eine Übergangszone zwischen einem ozeanischen zu einem mehr kontinental geprägten Klimabereich vor. Der Hauptgebirgszug des Hinteren Bayerischen

Waldes erhält die Funktion einer Klima- und Wasserscheide. Der innere Bayerische Wald zeichnet sich als ausgesprochen niederschlagsreicher Gebirgszug aus. Weiter schreibt FÖRSTER (1988), dass das Gesamtwasserangebot durch häufige Nebellagen beträchtlich erhöht wird. Häufige Nebelbildung hat ferner eine verminderte Insolation zur Folge und ist daher mitverantwortlich für die regelmäßige winterliche Schneebedeckung. Diese baut sich meist während des Novembers auf und verschwindet erst wieder im Juni des nächsten Jahres. Bedingt durch die feucht-kalten Klimaverhältnisse, dominieren in den Hochlagen des Inneren Bayerischen Waldes als natürliche Vegetation artenarme, lichte Hochlagenfichtenwälder.



Abb. 5: Blick auf Bodenmais, vom Silberberg fotografiert

3.3. Geologie und Petrologie

Geologisch gesehen befindet sich der Bayerische Wald am Südwest-Rand der Böhmischem Masse. Die kristallinen Gesteinsfolgen gehören zum Moldanubikum des mitteleuropäischen Variszikums (Abb. 6). Im ostbayerischen Raum spricht man auch von Moldanubikum s. str.

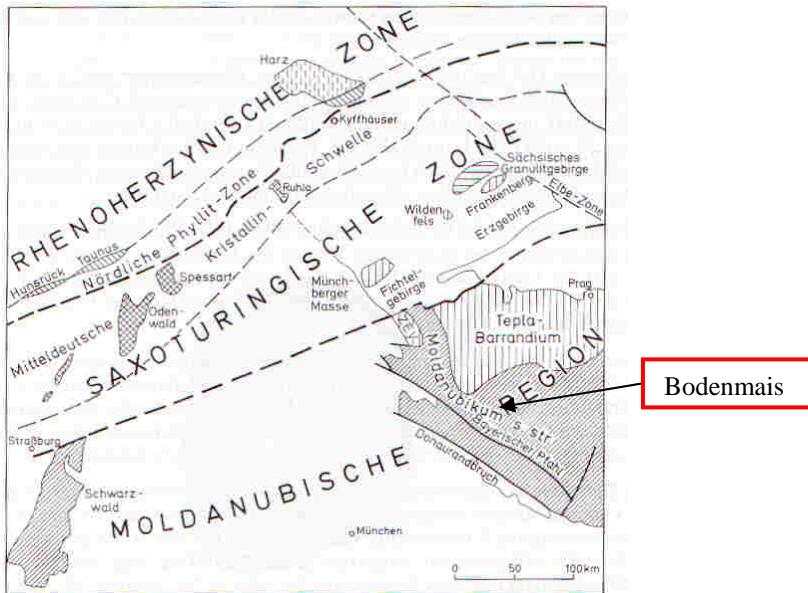


Abb. 6: Tektonische Einheiten des mitteleurop. Variszikums, aus Erläuterungen zur Geologischen Karte, FREUDENBERGER & SCHWERD (1996)

Nach FREUDENBERGER & SCHWERD (1996) ist dieses durch flächenhafte Paragneis- und Granitareale gekennzeichnet. Die Autoren unterscheiden und beschreiben eine monotone Paragneisabfolge („Monotone Gruppe“) bestehend aus ehemaligen Tonsteinen, Grauwacken, pelitischen Grauwacken und sandig-tonigen Wechsellsagerungen. Charakteristisch sind ehemalige Mergelzwischenlagen, die jetzt als Kalksilikatboudins und -lagen vorliegen. Vereinzelt treten Einschaltungen von ehemaligen basischen und sauren Magmatiten, vermutlich meist Vulkaniten, auf. Diese Sedimentabfolgen sind in einem Schelfbereich bzw. an einem passiven Kontinentalrand (Kontinentalrand an dem keine Plattenbewegungen stattfinden) abgelagert worden. Neben der monotonen Gruppe, fasst man eine „Bunte Gruppe“ zusammen, in der neben Paragneisen gehäuft Amphibolite, leukokratische Gneise, Marmor und Graphiteinlagerungen vorkommen. Teilweise ist diese bunte lithologische Abfolge mit ehemaligen lateritisch geprägten Sedimenten vergesellschaftet. Diese Assoziationen sind als ehemalige vulkano-sedimentäre Abfolgen anzusehen und dokumentieren einen Vulkanismus in kontinentalen Riftzonen oder Randmeeren bzw. kleineren ozeanischen Becken.

Die Gesteinsvorkommen am Silberberg zählt man zur „Monotonen Gruppe“. Zum größten Teil wird der Silberberg von metatektischen Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneisen und von Rabensteiner-Gneisen (Körnelgneis) aufgebaut.

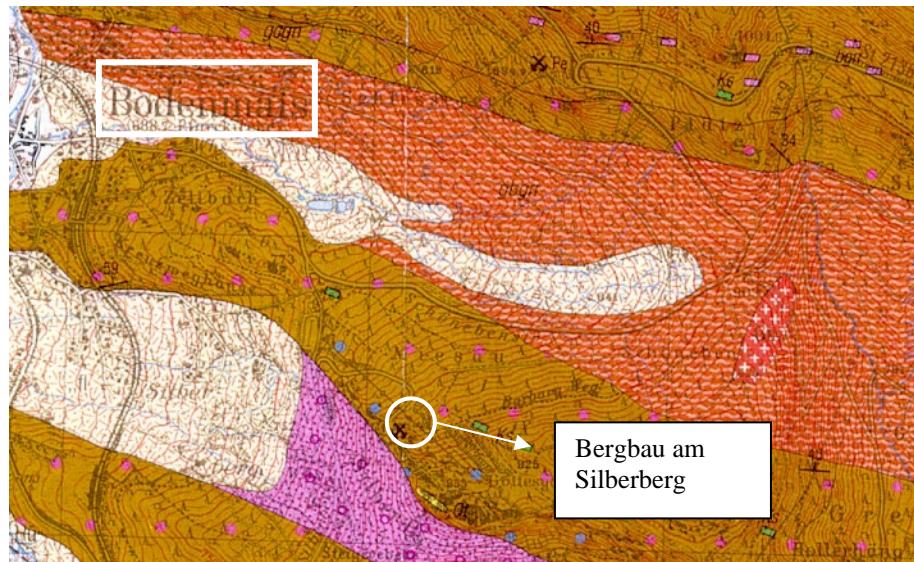


Abb. 7: Geologische Karte von Bayern 1 : 25 000; Blatt Nr. 6944 Bodenmais, Bayerisches Geologisches Landesamt, München (1998)

Legende: braun: metatektischer Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneis ohne Plagioklas bzw. Plagioklas-arm
 magenta: metamorphe Magmatite (Orthogneis), als Körnelgneis oder „Rabensteiner Gneis“ zusammengefasst.
 gelb: Quarzit am Silberberg

Die mit brauner Farbe und der Bezeichnung „gcgn“ beschriebene Lithologie umfasst den metatektischen Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneis ohne Plagioklas bzw. Plagioklas-arm. Laut geologischer Karte (Abb. 7) führt dieser in der Erz-Zone am Silberberg Sillimanit-reiche und Quarz-Cordierit-reiche Horizonte. Diese Gesteine zählt man zu den Paragneisen (metamorphe Sedimentgesteine). PFAFFL (1993) erwähnt den Gesamtmineralbestand der Gneise, der sich aus folgenden Mineralen zusammensetzt: Quarz, Mikroklin, Plagioklas, Biotit, Cordierit, Sillimanit, Granat, Spinell, Apatit, Zirkon, Graphit, Muskovit, Chlorit und Opakerze (Tab. 1 und Tab. 2). Die Biotit-Sillimanit-Häute zeigen eine deutliche Fältelung an. Granat und hellblauer Cordierit sind oft als Körner von bis zu 1 cm Größe zu beobachten. Die Gneise sind sehr hart und verwitterungsbeständig.

Analyse des Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneises			
Verbindung	Gew. %	Verbindung	Gew. %
SiO ₂	40,11	MgO	6,26
TiO ₂	3,45	CaO	0,66
Al ₂ O ₃	24,93	Na ₂ O	0,83
Fe ₂ O ₃	2,45	K ₂ O	6,57
FeO	10,9	P ₂ O ₅	0,83
MnO	0,05	H ₂ O ⁺	1,71
		H ₂ O ⁻	0,27

Tab. 1: Chemische Analyse des Silberberg Gneises (aus PFEUFER, 1976)

Mengenmäßige Verteilung der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale					
Mineral	Vol. - %	Mineral	Vol. - %	Mineral	Vol. - %
Cordierit	29,3	Quarz	16,8	Kalifeldspat	9,5
Biotit	17,5	Sillimanit	14,9	Plagioklas	5,1
				Granat	2,1

Tab. 2: Mengenmäßige Verteilung der wichtigsten gesteinsbildenden Minerale des Silberberg Gneises (aus PFEUFER, 1976)

Ein relativ mächtiger Quarzitgang ist teilweise gut aufgeschlossen (auf dem Kartenblatt gelb unterlegt). Die magentafarbenen Bereiche mit der Bezeichnung „bgn“ werden zu den metamorphen Magmatiten (Orthogneis) gezählt und als Körnelgneis oder „Rabensteiner Gneis“ zusammengefasst. Im Bereich des Silberberges ist der Körnelgneis laut geologischer Karte (Abb. 7) mittelkörnig und Klinopyroxen- und Orthopyroxen-führend. PFAFFL (1993) umschreibt die Körnelgneise mit folgenden Merkmalen: anatektische Gesteine, die durch Kalifeldspatblasten gekennzeichnet sind; sie bilden zudem u.a. im Bereich des Silberberges breite NE-streichende Züge mit dazwischenliegenden Breichen von Kristallgranit; bei Annäherung an Granite nimmt die Größe der Kalifeldspäte zu; das Alter dieser Gneise wird auf ca. 440 Ma festgelegt.

Der Silberberg stellt innerhalb einer Sulfidvererzungszone, die im Hinteren Bayerischen Wald von Unterried, über Bodenmais nach Roth Kot bei Zwiesel und von dort bis zum Rachel reicht, das mächtigste Erzvorkommen dar (OBERMÜLLER, 1993). Gesteine, vorwiegend basischer Zusammensetzung innerhalb und außerhalb des Grubengebäudes, zeigen im Vergleich zu anderen Schwefelerzvorkommen Nordostbayerns ebenfalls die enge Verknüpfung mit massierten Sulfidanreicherungen (Extrusivfazies juveniler basaltischer Magmen im Rahmen eines initialen Magmatismus) auf eng begrenztem Raum (PFEUFER, 1976). Weiter schreibt PFEUFER (1976), dass eine submarin-exhalative bzw. –thermale Sedimentation von Schwermetallen auf eine nahezu oder ganz abgeschlossene Differentiation

eines basaltischen Magmenherdes hinweist. Durch submarine Thermenzufluss können, wie aus anderen Regionen bekannt, beachtliche Erzmassierungen auf engem Raum erfolgen. OBERMÜLLER (1993) betont als Kriterium für eine hydrothermal gebildete Erzlagerstätte den extrem hohen Bariumgehalt der Feldspäte (bis zu 1,43 Gew. %), die den heutigen Erzkörper umgeben und von den Gneisen scharf abtrennen. Dem Autor zufolge bildeten sich die Erzkörper, nachdem sich im Zuge tektonischer Vorgänge im Bereich der heutigen Rundiger Scherzone in einem untermeerischen, vor dem damaligen Kontinentalrand liegenden Becken, das mit Sedimenten wie Kalken und stark sandigen Grauwacken, Tonen und Mergeln gefüllt war, Spalten. Aus diesen Spalten traten hydrothermale mit Fe-, Zn-, und S-Ionen beladene Lösungen aus und nach Kontakt mit dem kalten Meerwasser wurden Eisen- und Zinksulfidgele ausgefällt und abgelagert.

Unter anderem weist PFAFFL (1993) auf Ähnlichkeiten im lithologischen Aufbau zwischen der Bodenmaiser Abfolge und anderen stratiformen Sulfiderzvorkommen präkambrischen und paläozoischen Alters hin, die Analogien zu nicht-metamorphen, rezent gebildeten hydrothermalen Sulfidlagerstätten, wie z.B. in thermisch aktiven Bereichen der Ozeanböden, zeigen.

Über die metamorphe Entwicklung (Tab. 3) schreibt OBERMÜLLER (1993), dass sowohl die kalkigen Sedimente (Zirkone weisen auf ein Alter von 2400 – 1900 Ma hin – PFAFFL, 1993) als auch die sedimentären Sulfide während der assyntischen Orogenese vor 600 Ma regionalmetamorph umgeformt wurden, wobei aus den Kalken aluminiumreiche Paragneise, Migmatite, Kalksilikate und Quarzite entstanden, während die Sulfidgele zu den Erzen umgeformt wurden (bei Temperaturen von ca. 600° C, Drucken von etwa 3000 bar und einer Tiefe von ca. 11 km). Während der bretonischen Phase (480 – 430 Ma) der variszischen Gebirgsbildung erfolgte eine erneute Aufheizung der Gesteine auf etwa 400° C. Sie führte zur teilweisen Umwandlung mancher Cordierite zu Quarz, Chlorit und Serizit. Während der sudetischen Phase (310 – 280 Ma) der variszischen Gebirgsbildung drangen granitische Schmelzen in das Bodenmaiser Gebiet ein, reagierten jedoch auf Grund der bereits abgekühlten Gneise nicht mehr mit diesen. Aus den Paragneisen entstanden am Silberberg durch weitere Umwandlung die heutigen dunklen (melanokraten) und hellen (leukokraten) Gesteinsserien.

Millionen Jahre vor Heute	geologische Ereignisse
1900 - 2400	Bildung von Zirkonen in den Hochgebieten, die das Ausgangsmaterial der Paragneise lieferten
1100 - 480	Sedimentation, Intrusion granitischer Gesteine (heutige Orthogneise ?)
600 - 550	assyntische Regionalmetamorphose und Deformation? Geochronologisch nicht nachgewiesen; falls vorhanden müsste möglicher Sedimentationszeitraum auf ca. 1100 - 600 Ma beschränkt sein
480 - 430	Granulitbildung, regionale Metamorphose und Anatexis, intensive Durchbewegung und Deformation, Intrusion granitischer Gesteine ?
340 - 320	Intrusion von Gabbros und prädioritischen Graniten, insbesondere des Kristallgranits
340 - 310	regionale Erwärmung auf über 500° C, Perl- und Körnelgneisbildung, möglicherweise örtliche Anatexis, keine regionale Durchbewegung
320 - 310	Intrusion dioritischer Gesteine
310 - 280	Intrusionsbereich der Hauptmasse der Moldanubischen Granite Ostbayerns
ab ca. 310	Blastomylonitbildung, Mylonitisierung, retrograde Metamorphose, Bruchtektonik, Heraushebung

Tab. 3: Übersicht über die geologische Entwicklungsgeschichte des ostbayerischen Grundgebirges aufgrund geochronologischer Daten (aus PFAFFL, 1993; nach D. GEBAUER, 1976. – In BAUBERGER, W.: Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:25 000, Nationalpark Bayerischer Wald, München 1976).

3.4. Sulfiderzbergbau am Silberberg

PFEUFER (1976) erwähnt, dass die Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke AG bis zum Jahr 1952 Abbau auf Schwefelerze betrieb, und dass die Weiterverarbeitung noch vorhandener Erzhaldenbestände zu Polier- und Farbrot am 27. Mai 1962 nach rund 500jährigem Bestehen des Bergwerkbetriebes wegen Absatzmangels aufgegeben werden musste. Bis zu seiner Schließung zählte das Erzbergwerk am Silberberg mit zu den wichtigsten, sicher auch regional bekanntesten, Bergwerken Bayerns (OBERMÜLLER, 1993).

Zu den Vererzungen zählen Pyrrhotin (Magnetkies, $FeS-Fe_{1-x}S$), Pyrit (Eisenkies, Schwefelkies, FeS_2), Sphalerit (Zinkblende, ZnS), Galenit (Bleiglanz, PbS) und Chalcopyrit (Kupferkies, $CuFeS_2$).

Wie aus der folgenden Abbildung (Abb. 8) ersichtlich ist, bestand das Erzvorkommen aus zwei etwa parallelen Erzlagern (Abstand ca. 20 Meter, Breite 600 m, Dicke [cm – m]), von denen jedes in mehrere Trümer aufgespalten war. Die Lagerstätte hat ein Streichen von etwa 140°/65-80° NE (OBERMÜLLER, 1993).

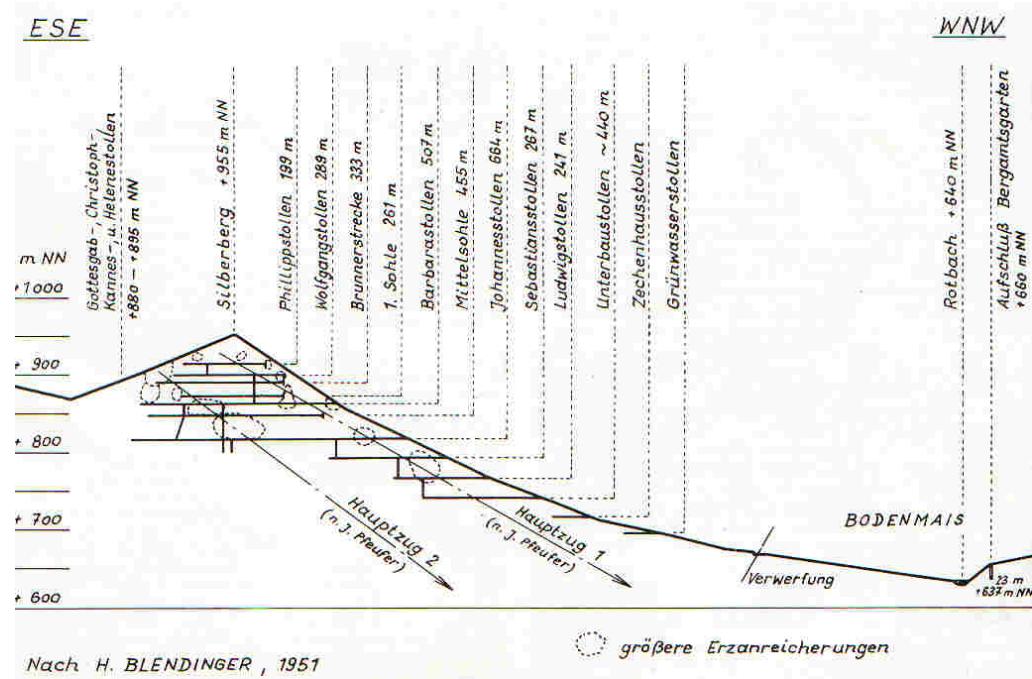


Abb. 8: Profil durch den Silberberg (PFEUFER, 1976; out of scale)

OBERMÜLLER (1993) beschreibt die einzelnen Erze sehr ausführlich. Demnach ist Pyrrhotin das häufigste Erz des Silberbergs und wurde zusammen mit dem Pyrit über Jahrhunderte hinweg zur Vitriol- und Polierrotherstellung abgebaut. Er findet sich fast ausschließlich in derben, fein- bis grobkörnigen, seltener großblättrigen Massen. Die vorkommenden Aggregate zeigen auf den spiegelnden Spaltflächen einen typischen Bronzeglanz. Heute ist der vorkommende Magnetkies weitgehend zu Limonit verwittert.

Pyrit stellt das zweithäufigste Sulfiderz dieses Vorkommens dar. Unter den sulfidischen Erzen ist Pyrit das einzige Mineral, das in großen, gut kristallisierten Stücken gefunden wurde und wird. Neben häufigem derben Pyrit lassen sich die unterschiedlichsten Kristallformen nachweisen. Die am besten ausgebildeten Kristalle konnten in den direkt an das Erzlager angrenzenden leukokraten Gesteinen gefunden werden. Sehr häufig dabei sind Pseudomorphosen von Limonit und Goethit nach Pyrit.

Die Zinkblende ist meist in den Randpartien der Erzkörper angereichert. Das Mineral bildet derbe, durch den hohen Eisengehalt braun bis schwarz gefärbte, unregelmäßige Massen, die je nach Vorkommen fein- oder grobkörnig ausgebildet sind. Kupferkies bildet die Füllmasse der umgebenden Erze und tritt darin in derben Partien mit der typischen goldgelben Farbe auf. Selten finden sich kleine, bis zu 5 mm große, oberflächlich leicht oxidierte Kristalle, mit rötlichen Anlauffarben. Gut kristallisierter Kupferkies tritt meist mit löchrigem Pyrit auf.

Elementarer Schwefel ist im gesamten Grubenbereich als Sekundärbildung außerordentlich häufig (Abb. 9). Meist bildet das Mineral kleine, 1 mm große, kugelige Aggregate hellgelber Farbe, die auf stark zersetzenen Erzpartien sitzen. Wesentlich seltener sind kleine, grüngelbe Schwefelkriställchen, die bisher allerdings nur im Bereich schwefelwasserstoffhaltiger Ausdünstungen nachgewiesen werden konnten.



Abb. 9: Ausblühungen von elementarem Schwefel an der Ostseite des Silberberges

Geringmächtige Vorkommen von Bleiglanz wurden besonders im Mittelalter wegen ihres Silbergehaltes von bis zu 0,52 Gew.% gewonnen. Dabei bildete der Bleiglanz fast ausschließlich derbe Partien, in denen gelegentlich kleine würfelige Kristalle vorkamen. Bleiglanz zeigt dunkelgraue Aggregate mit stark metallisch glänzenden Spaltflächen. Das Erz findet sich im ganzen Grubenbereich, bevorzugt in oder an den Rändern der Erzpartien. Seltener bzw. feingesprengt tritt Bleiglanz in den melanosomen Nebengesteinen auf.

Der Name Silberberg soll angeblich weniger auf den recht geringen Silbergehalt des beibrechenden Bleiglanzes zurückzuführen sein, sondern vielmehr dem Aussehen des silbrigglänzenden Erzgemenges (Pyrit, Pyrrhotin, Sphalerit und Galenit) zuzuschreiben sein (PFAFFL, 1993). HALLER (1993) schreibt in seiner historischen Zusammenfassung, dass neben dem Erzabbau das „Vitriolsieden“ zur Herstellung von flüssigem Eisenvitriol (Eisensulfat) bis 1913 betrieben wurde. Es ersetzte in den Färbereien und Gerbereien die Säuren und wurde bei epidemischen Krankheiten als Desinfektionsmittel verwendet. Weiter konzentrierte man sich auch auf die Fertigung Roter Farbe (Potée, Polierrot). Nach HALLER (1993) handelt es sich um Eisenoxyde von verschiedener Korngröße und Härtegraden, die, in Wasser suspendiert, im 16. und 17. Jahrhundert als Maueranstrich und dann als Poliermittel

hochgeschätzt waren. Bis ins 19. Jahrhundert wurde die Rote Farbe aus jenen Erzschlämmen gewonnen, die sich beim Klärungsvorgang der Vitriollauge absetzen (Abfallprodukt). Potée konnte in späteren Jahren auch ohne Vitriolherstellung erzeugt werden, indem beim Abschlämmen der abgelaugten, verwitterten Erzrückstände und der Haldenkiese die sich bildenden Schlämme verwendet wurden. Im 19. Jahrhundert wurde Polierrot zum Nach- und Überpolieren von Flach- und Spiegelglas, Bleikristall und Prismen, sowie zum Vor- und Fertigpolieren von Spiegel- und Kristallglas und zum Rau- und Vorpolieren von Gläsern und Naturstein und auch zum Polieren von optischen Gläsern, Edelsteinen und Parabolspiegeln verwendet. Das Bodenmaiser Werk war durch die Produktion von Polierrot in der ganzen Welt bekannt, das Produkt selbst weltweit berühmt (OBERMÜLLER, 1993).

3.5. Schwermetallbelastung am Silberberg

Die Hauptemittenten für die Schwermetalle am Silberberg sind die noch vorhandenen Erzkörper im Berg selber und zusätzlich die weit verbreiteten Abraumhalden, die somit ein zusätzliches großes Gefährdungspotential im Hinblick auf Langzeitwirkung darstellen.

Als Ausgangssituation für die Sanierungsversuche vor Ort in Bodenmais wurden die Analysenergebnisse vom Wasserwirtschaftsamt in Deggendorf/Niederbayern und von der Saline Bad Reichenhall herangezogen, die die Grubenwässer 1986 analysiert haben. Dabei sind folgende Metallgehalte (Tab. 4) festgestellt worden:

Element	Minimalgehalte	Maximalgehalte
Fe	3,7	27,0
Zn	6,1	10,0
Mn	1,0	1,3
Cu	0,3	1,4
Ni	0,03	0,10
Cd	0,019	0,065
Pb	0,012	0,040
Cr	0,001	0,010
Hg	0,0001	0,0008

Tab. 4: Analysenergebnisse der Grubenwässer vom Jahr 1986, alle Werte in mg/l

Die vermutlich erheblichen Gehalte an Aluminium, Magnesium, Kalium, Natrium und Calcium sind nicht bestimmt worden, auch nicht mögliche Gehalte an Kobalt und Thallium.

Für die Wässer wird aufgrund der bisher vorliegenden Analysen ein Sulfatgehalt zwischen 250 und 360 mg/l angegeben, d.h. die Grubenwässer enthalten 0,025 bis 0,036% Sulfat.

In Eluaten von Bodenproben bzw. Haldenmaterial wurden vom Ingenieurbüro für Umwelttechnik und Analytik in Passau im Jahr 1990 folgende Metallgehalte (Tab. 5) ermittelt:

Element	Minimalgehalte	Maximalgehalte
Zn	0,190	170,0
Cu	0,038	5,5
Al	0,320	4,4
Pb	0,003	2,9
Co	0,011	1,3
Cd	0,005	1,1
Hg	< 0,0003	

Tab. 5: Eluate von Bodenmaterial bzw. Haldenmaterial vom Jahr 1990, alle Werte in mg/l

4. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.1. Verwitterung der Sulfidminerale

Die Oxidation von Sulfidmineralen der Erzkörper im Bergwerk und in den Abraumhalden des Bergbaues ist die Ursache der dort auftretenden Versauerung und Sulfatbelastung von Sicker- und Grundwässern (PLESSOW & HEINRICHS, 2000). Die Reaktionsmechanismen der Pyritverwitterung sind kompliziert und bis heute nicht vollständig geklärt, aber feststeht, dass durch Pyritoxidation unter stark sauren Bedingungen ein Teil der Säurekapazität in teilweise oxidiertem Eisen in Form von Eisensulfatmineralen festgelegt wird (nach PLESSOW & HEINRICHS, 2000).

BIGHAM & NORDSTROM (2000) erwähnen in ihrem Artikel, dass Pyrit, Pyrrhotin, aber auch Chalcopyrit u. a. die häufigsten Eisensulfid-Minerale in der Natur sind. Ihr Zerfall ist wichtig, um die Bedingungen und Produkte bekommen zu können, die zur Bildung von Eisen und Aluminium Verwitterungskomponenten wie z.B. Hydroxosulfatminerale notwendig sind. Pyrrhotin und eisenhältige Sulfidphasen sind reaktionsfreudiger als Pyrit. Die Reaktionsfreudigkeit hängt von der Korngröße ab. Der Pyritzerfall ist ein komplexer biochemischer Prozess, der Hydratation, Hydrolyse, Oxidation und mikrobielle Katalyse umfasst. Die Oxidationsraten sind abhängig von der Temperatur, pH-Wert, E_h , der relativen Luftfeuchtigkeit und der Umgebung des reaktiven Pyrits.

Demnach lautet die allgemeine Reaktionsgleichung für die Pyritverwitterung:



Diese Gleichung ist eine starke Vereinfachung der Pyritverwitterung. Luftsauerstoff und Wasser sind die treibenden Kräfte bei der Pyritoxidation. Die endgültigen Produkte der Verwitterung sind dreiwertiges Eisen und Schwefelsäure. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der abiotischen Pyritverwitterung ist die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (BALKENHOL, 2000).

Abbildung 10 zeigt den Ablauf der Pyritverwitterung. *Thiobacillus ferrooxidans* und *Leptospirillum ferrooxidans* sind die wichtigsten chemotrophen Bakterien, die die Pyritoxidation beschleunigen. Davon oxidiert *Thiobacillus ferrooxidans* Eisen und Schwefel über einen pH – Bereich von 1,0 – 3,5, *Leptospirillum ferrooxidans* ist ein „Eisenoxidierer“ und spielt vermutlich eine wichtige Rolle bei der oxidativen Zersetzung der

Eisensulfidminerale bei sehr niedrigen pH-Werten. Thiobacillus thiooxidans oxidiert nur den Schwefel.

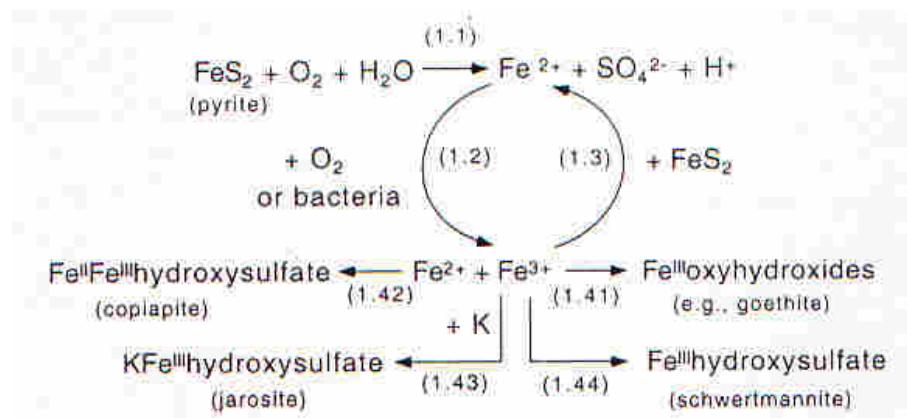


Abb. 10: Schematisches Modell der oxidativen Pyritverwitterung
(BIGHAM & NORDSTROM, 2000)

Die einzelnen in Abbildung 10 dargestellten Reaktionsabläufe lauten:

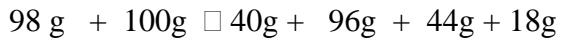
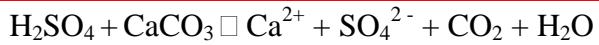
- (1.1) $\text{FeS}_2 + 3,5 \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 2 \text{ H}^+$
 (1.2) $\text{Fe}^{2+} + 0,25 \text{ O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
 (1.3) $\text{FeS}_2 + 14 \text{ Fe}^{3+} + 8 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{ Fe}^{2+} + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 16 \text{ H}^+$
 (1.4) $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

- (1.41) $\text{Fe}^{3+} + 2 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOOH} + 3 \text{ H}^+$
 (1.42) $4 \text{ Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 6 \text{ SO}_4^{2-} + 22 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+$
 (1.43) $3 \text{ Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 2 \text{ SO}_4^{2-} + 6 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KFe}_3^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6 \text{ H}^+$
 (1.44) $8 \text{ Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 14 \text{ H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_8^{\text{III}}\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4) + 22 \text{ H}^+$

4.2. Neutralisation mit CaCO_3

Für die Sanierungsmaßnahmen eignet sich, entsprechend den im Labor durchgeführten Vorversuchen mit unterschiedlichen Kalken, besonders gut der Kreidekalk aus Söhlde in Niedersachsen, da dieses Material porös und tonmineralhaltig ist. Da in den Grubenwässern die Gehalte, speziell an Eisen und Aluminium, sehr hoch sind, wird zusätzlich ein Adsorbens eingesetzt, um die Oberfläche zu vergrößern. Die aktive Oberfläche des Kreidekalks soll nicht frühzeitig blockiert werden.

Theoretisch verläuft die Neutralisation nach folgender Gleichung:



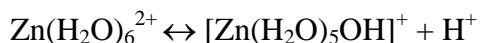
Der Kreidekalkstein wird von seiner Oberfläche her aufgelöst. Legt man einen pH-Wert von 2,7 der ausfließenden Grubenwässer (= 98,8 mg/l H_2SO_4) und eine Schüttung von ca. 50000 m^3/a zugrunde, so sind jährlich (maximal) 32 t H_2SO_4 zu neutralisieren und dazu sind – bei Anwendung eines Kreidekalksteines mit 87 % CaCO_3 – ca. 45 t Kreidekalkstein erforderlich (NEY, 2002).

Eine wesentliche Grundlage der Diplomarbeit ist es, festzustellen, wann die neutralisierende und Metall-Ionen abscheidende Wirkung einer bestimmten Kreidekalk-Menge erschöpft ist, d.h. wie viele m^3 der Bodenmaiser Grubenwässer durch die eingesetzte Kreide neutralisiert und von Metall-Ionen befreit werden können. Je nach Jahreszeit und Witterungsverhältnissen schwanken die Konzentrationen zwischen zwei Entnahmeterminen.

4.3. Existenzbereiche der Metall-Aquo-, Hydroxo- und Oxo-Komplexe

Nach SCHWEDT (1996) gelten die Regeln, dass Kationen in wässriger Lösung hydratisiert als Aquo-Komplexe vorliegen und sich infolge der Hydrolyse (und Deprotonierung) Hydroxo-Komplexe bilden.

Beispiel für Zn^{2+} :



Die Tendenz zur Deprotonierung nimmt für verschiedenen Aquo-Komplexe mit zunehmender Ladung des Zentral-Ions und abnehmendem Radius zu. Können Elemente mehrfache Ladungen tragen, so sind sie in wässriger Lösung mehrfach deprotoniert und bilden wie beim Chrom anionische Oxo-Komplexe (CrO_4^{2-} : Chromat). In Gewässern mit einem pH-Bereich zwischen 7-9 liegen die Metall-Ionen als Hydroxo- und Oxo-Komplexe vor. Aus Hydroxo-Komplexen entstehen schließlich auch schwerlösliche Hydroxide.

Nach PLESSOW & HEINRICH (2000) bilden sich unter dem Einfluss der Mikromilieus (pH, E_h , Leitfähigkeit, Ionenstärke, Zusammensetzung der korrespondierenden

Alumosilikatminerale, etc.), insbesondere des gelösten O₂-Gehaltes und Fe^{III}/Fe^{II}-Verhältnisses eine Vielzahl von leichtlöslichen Eisensulfathydraten, Eisen(aluminium)hydroxosulfate und Eisen(aluminium)oxohydroxide unterschiedlicher Löslichkeit.

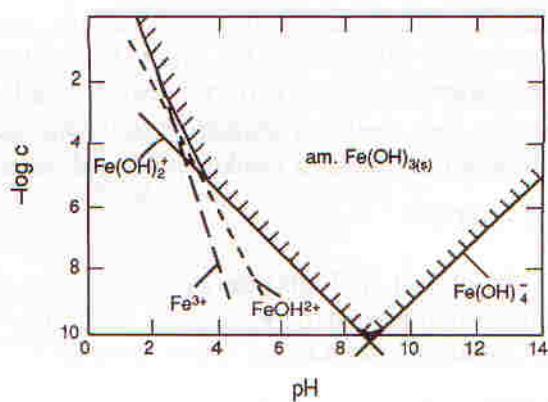


Abb. 11: pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Fe(OH)₃: Das schraffierte Gebiet gibt den Existenzbereich der festen Phase an, der durch die Summe der löslichen Spezies begrenzt wird, SIGG&STUMM (1994)

Die Konzentration jedes Hydroxokomplexes wird als Funktion des pH-Wertes im log(Konz)-vs. pH-Diagramm aufgetragen (Abb. 11). Die entsprechenden Geraden grenzen den Existenzbereich der festen Phase ab. Die einzelnen Spezies lassen sich als Funktion des pH-Wertes darstellen. Aus solchen Diagrammen wird ersichtlich, dass Hydroxide und Oxide ein Löslichkeitsminimum in einem bestimmten pH-Bereich aufweisen (siehe z.B. SIGG & STUMM, 1994).

Es ist allenfalls die spezielle Chemie des Metalls zu beachten: Fe(III)-, Al(III)- und Cr(III)-Ionen fallen bereits im schwach sauren Bereich als Hydroxide aus (Abb. 12).

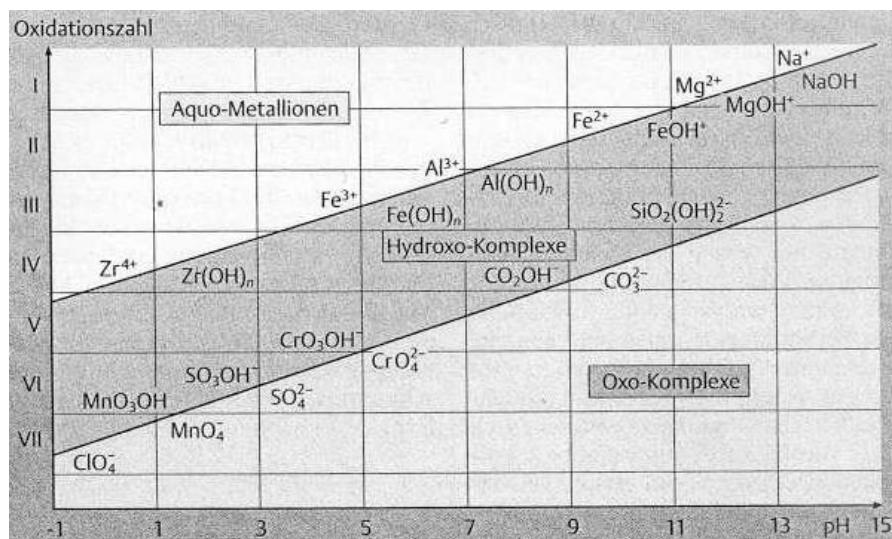


Abb. 12: Existenzbereiche von Metall-Aquo-, Hydroxo- und Oxo-Komplexen; SCHWEDT (1996)

Die Abscheidung und weniger die Neutralisation hängt besonders von der Durchflussgeschwindigkeit ab. Auch die Menge des Kreidekalks ist wesentlich. Bei zu geringer Verweilzeit und zu geringer Kreidekalkmenge kann keine Neutralisation und auch keine Abscheidung erfolgen. Die Abscheidung hängt direkt zusammen mit der Neutralisation. Erst ab einem pH von > 5 setzt die Hydroxidfällung ein. Die Sulfate von Zn, Mn, Cu, Cd, Pb, Ni und Fe sind durchwegs Salze einer sehr starken Säure und einer sehr schwachen Base und unterliegen deshalb in Wasser einer Hydrolyse, d.h. es fallen die entsprechenden Hydroxide oder als Zwischenprodukt Hydroxosulfate aus. Die Hydrolyse ist stark pH- und temperaturabhängig. Schwermetalle sind nur in saurem Milieu reaktionsfähig. Für die betreffenden Hydroxide ergeben sich pH-Bereiche, in denen ihre Fällung bzw. bei zu hohem pH in einigen Fällen ihre Wiederauflösung beginnt (Tab. 6). Abgesehen von diesen Fällen gilt, dass die Fällung umso vollständiger ist, je höher der pH-Wert ist.

Element	Hydroxid	Beginnde	Beginnende
		Fällung	Wiederauflösung
Fe	Fe(OH) ₃	2,2	> 14,0
Al	Al(OH) ₃	3,8	10,4
Cr	Cr(OH) ₃	5,0	13,0
Fe	Fe(OH) ₂	5,8	> 14,0
Zn	Zn(OH) ₂	6,8	13,0
Pb	Pb(OH) ₂	7,2	13,0
Ni	Ni(OH) ₂	7,4	> 14,0
Cd	Cd(OH) ₂	8,3	14,0
Mn	Mn(OH) ₂	8,3	> 14,0
Mg	Mg(OH) ₂	9,6	> 14,0

Tab. 6: pH-Abhängigkeit der Hydroxidfällung, NEY(1986)

BIGHAM & NORDSTROM (2000) schreiben, dass saure sulfathaltige Wässer eine komplexe biogeochemische Plattform für zahlreiche Reaktionen bezüglich Verwitterung, Bildung und Umwandlung von Mineralen bieten. Wichtige sekundäre Fällungsprodukte aus diesen Wässern beinhalten Hydroxosulfate von Eisen (Schwertmannit) und Aluminium (hauptsächlich Hydrobasalaluminit). Bei einem pH – Bereich von 2,5 – 4,5 bildet sich Schwertmannit und bei 4,5 – 5,5 Aluminiumhydroxosulfate. Aluminiumreiche Fällungsprodukte bilden Kolloide, die getrennt sind von den eisenhaltigen Fällungsprodukten und es gibt auch keinen wechselseitigen Austausch von Eisen in den

Aluminiumhydroxosulfaten und umgekehrt. Minerale der Jarositgruppe bilden sich bei einem pH – Wert < 2,5 und Ferrihydrit bei einem pH – Bereich zwischen 6 – 8.

Hydroxidfällungen besitzen i.a. verfahrenstechnisch sehr ungünstige Eigenschaften: Sie bilden typische kolloide Niederschläge, die infolge ihrer voluminösen, gallertartigen Beschaffenheit nur schlecht bzw. langsam sedimentieren, und schwer filtriert oder als stichfester Schlamm abgeschieden werden können. Infolge der großen spezifischen Oberfläche und ihrer Oberflächenladung besitzen die ausgefällten Hydroxide ein stark ausgeprägtes Adsorptionsvermögen. Das wirkt sich bei der Abscheidung der Schadstoffe äußerst günstig aus.

4.4. Anforderungen an Oberflächengewässer

Es wird nicht beabsichtigt die Grubenwässer in Trinkwasser umzuwandeln, daher werden an die von Schwermetallen weitgehend befreiten Grubenwässer Anforderungen für die Wassergüteklassen II oder III, die in der Bundesrepublik Deutschland gültig sind, gestellt (Tab. 7):

Element	Grenzwert
Fe	< 2
Zn	< 1
Cu	< 0,05
Ni	< 0,05
Cr	< 0,07

Tab. 7: Anforderungen an die Gewässergütekasse II/III, alle Werte in mg/l, NEY (2002)

Die Anforderung für die Gewässergüteklassen II/III lauten pH-Wert = 5,5 – 9 (SCHWEDT & SCHNEPEL, 1981).

Für Anionen gelten folgende Werte (Tab. 8):

Anion	Grenzwert
Chlorid	< 300
Sulfat	< 250
Nitrat	< 30
Ammonium	< 3

Tab. 8: max. Anionengehalte für Wassergüteklassen II/III (SCHWEDT & SCHNEPEL, 1981), alle Werte in mg/l

Für die noch zulässigen Schwermetallgehalte in Abwässern von Direkeinleitern, speziell metallverarbeitende Betriebe, gelten in Deutschland folgende Anforderungen (Tab. 9):

Element	Grenzwert
Blei	< 0,5
Cadmium	< 0,2
Quecksilber	< 0,05
Aluminium	< 3

Tab. 9: Anforderungen an Direkteinleiter speziell metallverarbeitende Betriebe, alle Werte in mg/l, NEY (2002)

5. PRAKТИSCHE SCHWIERIGKEITEN

5.1. Beschränkte Möglichkeit zu Analysen und Versuchen vor Ort

Der Kurort Bodenmais liegt etwa 280 km von Salzburg entfernt. Die Fahrt dorthin ist mühselig, da sich beinahe die gesamte Strecke nur aus Bundesstraße zusammensetzt und die Strecke zudem eine Transitroute ist. Aus Kostengründen wurde auf Übernachtungen verzichtet. Ein Arbeitstag im Gelände hat sich auf sechs Stunden Autofahrt und acht Stunden Geländearbeit beschränkt. Der Zugang zu den Grubenwässern ist nur über einen relativ schmalen Schacht möglich (Abb. 13).



Abb. 13: Zu einem Rinnensal zusammengefasstes Grubenwasser, Zugang über einen Schacht

Der Versuch vor Ort wird in Kapitel 6.3. detailliert beschrieben. Mittels Tauchpumpe, die von einem Stromaggregat betrieben wurde, konnten die Grubenwässer aus dem Schacht in den Plexiglasturm gepumpt werden. Der eigens konstruierte Plexiglasturm stellt auf Grund des mangelnden Platzangebotes eine sehr gute Möglichkeit dar, um die Wirkungsweise von Kreidekalk und Adsorbensmaterialien zu erproben. Falls das in dieser Diplomarbeit erarbeitete Konzept zu einem späteren Zeitpunkt auch zum Einsatz kommen soll, muss auf alle Fälle die Versuchsanordnung diskutiert werden. Der Plexiglasturm stellt eine Möglichkeit dar, aber vielleicht ist ein Becken oder eine schwach geneigte Rinne mit mehreren voneinander getrennten Füllungen Kreidekalk, der somit eine größere Oberfläche bilden kann, idealer, da die sauren Grubenwässer längere Zeit in dem Becken oder der Rinne verweilen und sich die Metalle nach pH-Wert Verschiebung an einem Adsorbens abscheiden können.

Da der Betrieb des Stromaggregats mit enormem Lärm verbunden ist und das Gebiet um den Silberberg touristisch stark erschlossen ist, wurden die Versuche auf einen Zeitrahmen von sechs Stunden beschränkt. Insgesamt konnten daher nur etwa 290 Liter (am 30. April 2003) und 210 Liter (am 26. Mai 2003) Grubenwässer umgesetzt werden. Aus dem Modellversuch für das Langzeitverhalten im Labor (Kapitel 6.4.) geht hervor, dass theoretisch maximal 2300 Liter umgesetzt werden könnten, bevor das Neutralisationsvermögen des Kreidekalks erschöpft ist.

Eine geeignete Wasseranalytik, kann nur mit der zur Verfügung stehenden ICP-OES oder AAS durchgeführt werden, da mögliche Schnelltests vor Ort nicht die nötige Aussagekraft haben. Die einzige verlässliche Methode zur Überprüfung des Neutralisationsvermögens des Kreidekalks ist die Messung des pH-Werts, der mittels pH-Elektrode (WTW pH 330 i) potentiometrisch bestimmt wird. Es ist daher jedes Mal erforderlich, die dekontaminierten Grubenwässer mit einer entsprechenden Wasseranalytik in Salzburg und Graz (ICP-OES, AAS, Photometrie) zu bestimmen, um Aussagen über die Wirksamkeit der einzelnen Perkolationsversuche tätigen zu können.

5.2. Abscheidung von Eisen aus den Grubenwässern

Eisen liegt in den Bodenmaiser Grubenwässern ausschließlich in dreiwertiger Form vor, das hat Prof. Ney aus bereits früher durchgeführten Versuchen herausgefunden. Bei der Entnahme muss daher eine Oxidation durch Luftsauerstoff nicht berücksichtigt werden. Eisen und auch Aluminium sind in den Bodenmaiser Grubenwässern mit sehr hohen Konzentrationen vertreten. Besonders Eisen (zusammen mit Mangan) ist verfahrenstechnisch ein sehr heikles Element. Es führt zu einer starken Verschlammung und Verockerung.

Das Eisen stellte anfänglich ein Problem in der Analytik dar. Die originalen Grubenwässer haben einen pH-Wert von 2,6 – 3 und bei den Modellversuchen im Labor (Kapitel 6.2. und 6.4.) wurden künstliche Modellwässer auf diesen pH-Wert eingestellt. Wie aus der Abb. 11 hervorgeht, sind aber Eisensulfat-Lösungen (original und künstlich) in diesem pH-Bereich nicht stabil, da durch die Anwesenheit des Sulfats das Diagramm zusätzlich etwas nach links verschoben wird, und Eisen als amorphes Fe-Hydroxid $[Fe(OH)_{3(s)}]$ oder Eisenhydroxosulfat ausgefällt wird. Die Grubenwässer sind im frischen Zustand farblos und geruchlos, aber bei längerem Stehen, etwa nach fünf Stunden, scheidet sich eine feine Trübung ab, die sich nach weiterem Stehen zu einem gelb-orangen, dichten Niederschlag anhäuft (Abb. 14). Bei längerem Aufbewahren in Plastikflaschen, aber auch in zuvor mit Säure ausgewaschenen (braunen) Glasflaschen scheidet sich an deren Innenwandung ein festhaftender brauner Belag

ab, d.h. die Zusammensetzung des Wassers verändert sich unkontrollierbar. Somit kann die Fe-Konzentration mit der entsprechenden Wasseranalytik nicht mehr quantitativ nachgewiesen werden, bzw. die Konzentration des Eisens wird verfälscht und man erhält Minderbefunde.

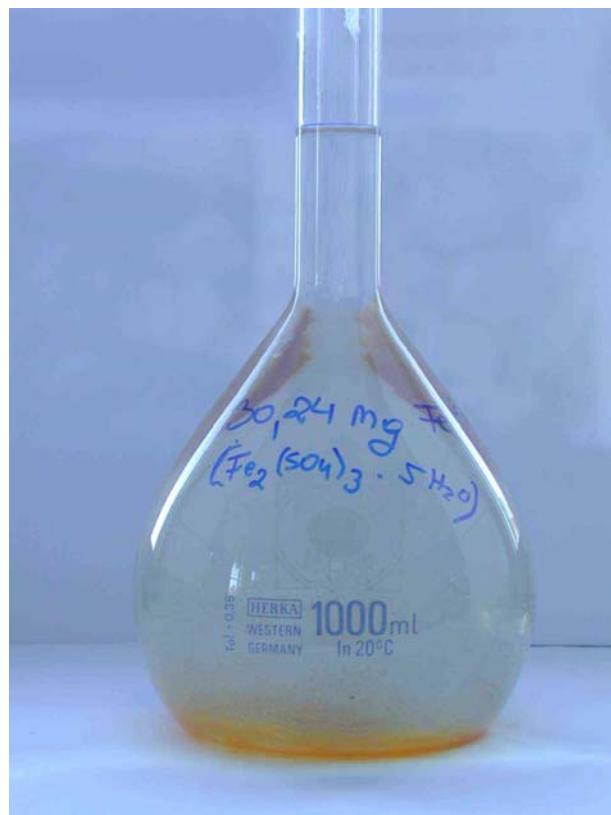


Abb. 14: Gelb-oranger Niederschlag, der sich nach längerem Stehen aus einer $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – Lösung abscheidet

Die beste Möglichkeit, neben der Stabilisierung mit EDTA (Ethylendiamin-tetraacetat, als Komplexbildner), das aber den quantitativen Nachweis mittels Photometrie stört, ist die Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4) oder Salpetersäure (HNO_3). Bei den Lösungen wird somit ein pH-Wert von 1-2 eingestellt und das Eisen bleibt in Lösung und kann quantitativ bestimmt werden. Bei der Anwendung der ICP-OES muss auf die genaue Zugabe von HNO_3 Rücksicht genommen werden, da die zu analysierenden Lösungen in einer "Matrix" aus 2 % -iger Salpetersäure gemessen werden, mit anderen Worten, zu 98 ml Probe gibt man zwei ml konzentrierte Salpetersäure dazu.

5.3. Beschränkung auf den Kreidekalke von Söhlde

Nach der Neutralisation durch eine geeignete Base soll der Gehalt der Grubenwässer an Schwermetallen in einer möglichst kompakten, einfach und als Sondermüll zu entsorgenden Form vorliegen (Einsatz eines Adsorbens). Bei der Suche nach dem optimalen

Neutralisierungsmittel fiel die Auswahl auf einen körnigen Feststoff, auf dessen Oberfläche sich infolge der Neutralisation die entstandenen Eisenhydroxide als Belag abscheiden sollen. Dolomit, Hochofenschlacke und insbesondere dichte Kalksteine, auch wenn sie Körnung von 2 – 5 mm aufwiesen, erwiesen sich in früheren Versuchen, die von Univ. Prof. Dr. Paul Ney durchgeführt wurden, als ungeeignet. Daraufhin wurden unterschiedliche Kreidekalksteine beschafft, u.a. aus Söhlde/Niedersachsen, Itzehoe und Lägerdorf/Schleswig-Holstein und zwei Sorten von der Insel Rügen/Mecklenburg-Vorpommern. Als Auswahlkriterien galten eine niedrige Rohdichte, die zugleich eine hohe Porosität bedeutet, und ein möglichst geringer Abbrieb der Körnung. Die Schreibkreide von Söhlde (Abb. 15) hat sich aus diesen Voruntersuchungen mit einer Rohdichte von 1,8 g/cm³ und einer Porosität von rund 36 Vol-% als optimal erwiesen. Um diese Eigenschaften überprüfen zu können, wurden Aufnahmen mit dem REM gemacht und quantitative und qualitative Analysen mit der RFA, mit dem EDX-Detektor des REM und mit Röntgenbeugung durchgeführt, die detailliert in Kapitel 8 besprochen werden.



Abb. 15: Kreidekalk aus Söhlde/Niedersachsen

5.4. Notwendigkeit eines Adsorbens für Eisenverbindungen

Wie aus den Feldversuchen hervorgeht (Kapitel 6.3.), vermag der Kreidekalk den pH-Wert von 2,64 auf 6,3 bzw. von 2,90 auf 6,9 zu erhöhen, d.h. die Neutralisation ist erfüllt, aber der Kreidekalk schafft es alleine nicht, die vorhandenen Metalle abzuscheiden, da v.a. Eisen und Aluminium in unerwartet hohen Konzentrationen festgestellt wurden. Diese können die aktive

Oberfläche des Kreidekalks blockieren. Daher müssen mögliche Adsorbensmaterialien erprobt werden. Bei den Perkolationsversuchen kamen Quarzwolle (sehr teuer, 1kg kostet € 302,30) und Glaswolle (Tellwolle, 15 kg kosten €56,--) zum Einsatz. Weiter würden sich als Adsorbensmaterialien auch Zeolithe eignen, dafür muss aber zuerst ebenfalls der pH-Wert angehoben und nachdem zuvor durch Adsorption mit Glaswolle die Konzentrationen einzelner Elemente verringert wurden, könnten mittels Zeolithe die noch über dem geforderten Grenzwerten liegenden Metalle zusätzlich reduziert werden (u.a. Zink). Mögliche Alternativen wären auch Quarzsand als Adsorbens oder Kalkmilch und Branntkalk zur Erhöhung des pH-Wertes und als Adsorbens eventuell Schlacke (Abfall).

6. PERKOLATIONSVERSUCHE

6.1. Grubenwässer

Das Problem umweltschädigender Lösungen von verdünnter Schwefelsäure aus ehemaligen oder aktuellen Bergwerken ist ein weltweites Problem. In Bodenmais werden praktisch alle austretenden Gruben- und Sickerwässer in einer Ringleitung gesammelt und sind u.a. über den bereits erwähnten Schacht zugänglich. In der Bundesrepublik Deutschland gibt es kein Sanierungsverfahren, das auf die Verhältnisse in Bodenmais übertragbar wäre.

Für die Bemessung einer Sanierungsanlage ist das ausfließende Volumen, seine „Schüttung“, der wichtigste Wert. Da die Schüttung mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung von der jahreszeitlichen unterschiedlichen Niederschlagsmenge (etwa 1600 mm/Jahr, NEY 1986) abhängig ist und eine Messung zu wiederholten Malen oder über längere Zeiträume im Rahmen dieser Diplomarbeit nicht möglich ist, wird ein durchschnittlicher Wert von 1,5 Liter pro Sekunde angenommen, der bei den Perkolationsversuchen im April und Mai im Schacht abgelesen wurde (Tab. 10).

Datum	Schüttung l/sec	Schüttung l/min	Schüttung l/h	Schüttung m ³ /d	Schüttung m ³ /a
16.04.03	1,5	90	5400	1296	47304
30.04.03	1,5	90	5400	1296	47304
26.05.03	1,0	60	3600	86,4	31536

Tab. 10: Schüttung pro Sekunde, pro Minute, pro Stunde, pro Tag und pro Jahr.

Univ. Prof. Dr. Paul Ney hat in früheren Schreiben (1988) an Dr. Ambatiello vom Salzbergwerk Berchtesgaden betont, dass erhebliche Zuflüsse von Oberflächen- und Grundwasser aus der Umgebung der Lagerstätte stattfinden müssen, da das Areal nur 35.000 m² umfasst und bei einer auf 1600 mm geschätzten jährlichen Niederschlagsmenge in Bodenmais errechnet sich für das Areal ein Wasserangebot von 56.000 m³/Jahr. Der Gesamtabfluss beträgt in diesem Bereich etwa 47.000 m³/Jahr. Nach dem allgemeinem ökologischen Kenntnisstand fließt in unserem Klimabereich höchstens ein Drittel des Niederschlagswassers oberflächlich ab, während zwei Drittel verdunsten und von der Vegetation aufgenommen werden.

Neben den geforderten Grenzwerten ist auch der pH-Wert ein Kriterium. Die Anforderung für die Gewässergüteklassen II/III lauten pH-Wert = 5,5 – 9 (SCHWEDT & SCHNEPEL, 1981).

Die gemessenen pH-Werte der Originalproben lauten (Tab. 11):

Datum	pH-Wert
16.04.03	2,65
30.04.03	2,90
26.05.03	2,95

Tab. 11: pH-Werte der austretenden Grubenwässer

Zusätzlich zu diesen Parametern wurden auch die Leitfähigkeit (Tab. 12) und die Temperatur (Tab. 13) der Grubenwässer gemessen:

Datum	Leitfähigkeit
16.04.03	895
30.04.03	796
26.05.03	1193

Tab. 12: Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$

Datum	Temperatur
16.04.03	5,0
30.04.03	5,4
26.05.03	5,6

Tab. 13: Temperatur in $^{\circ}\text{C}$

6.2. Versuchstechnik im Labor

Die Versuche zur Neutralisation und zur Abscheidung der Schwermetalle wurden zu Beginn der Diplomarbeit nicht mit den originalen Grubenwässern durchgeführt, sondern mit künstlichen, selbst hergestellten Modellwässern, deren Gehalte an H_2SO_4 und an Fe, Zn, Mn und Cu den Werten aus der 1986 vom WWA (Wasserwirtschaftsamt) in Deggendorf durchgeführten Analytik entsprechen. Die eingewogenen Werte entsprechen den Maximalwerten der Grubenwässer.

Die Versuche wurden immer parallel durchgeführt, um mögliche Abweichungen eruieren zu können (Abb. 16).



Abb. 16: Versuchstechnik im Labor, Erläuterungen siehe Text

Bei der Versuchsanordnung wurden im linken Chromatographie-Rohr 189,50 g trockener Kreidekalk eingefüllt und im rechten 179,47 g.

Es wurden 1000 ml einer schwefelsauren Lösung (Summenstandard) hergestellt mit einem pH-Wert von 2,8, bestehend aus 10 mg/l Zn^{2+} (1,5 ml des 0,1 molaren $ZnSO_4$ -Standards), 30 mg/l Fe^{3+} (eingewogen wurden 131,9 mg $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$), 2,08 mg/l Mn^{2+} (6,4 mg $MnSO_4 \cdot H_2O$) und 1,99 mg/l Cu^{2+} (7,8 mg $Cu SO_4 \cdot 5 H_2O$) hergestellt. Links und rechts wurden jeweils 500 ml vom Summenstandard über den Kreidekalk gefiltert. Nachdem die Lösung einmal über den Kreidekalk gelaufen ist, wurde ein pH-Wert von 7,8 gemessen. Danach wurde die durchgeronnene Lösung erneut über den Kreidekalk gefiltert (links 460 ml und rechts 490 ml) und es wurde ein pH-Wert von 8,1 gemessen.

Zu Beginn der Messungen wurden Standardlösungen mit bekannter Konzentration hergestellt, d.h. eine Lösung mit 2,08 mg/l Mn^{2+} , eine Lösung mit 1,99 mg/l Cu^{2+} und eine Lösung mit 10 mg/l Zn^{2+} , die 1:5 verdünnt wurde, um die Richtigkeit und Genauigkeit des Photometers (mittels Faktor) zu überprüfen (Tab. 14).

	Mangan	Zink	Kupfer
10 - mm Küvette	2,1	2,1	2,0
50 - mm Küvette	2,63		2,31

Tab. 14: Überprüfung der Genauigkeit des Photometers, alle Werte in mg/l

Mit der 50-mm Küvette sind aufgrund des 5-fach längeren Lichtweges niedrigere Werte zu messen, aber 50-mm Küvetten sind abhängig vom Element nur auf bestimmte Konzentrationsbereiche anzuwenden, daher fehlt auch die Messung von Zink mit der 50-mm Küvette, da sich der messbare Bereich auf 0,02 – 1,50 mg/l Zn²⁺ beschränkt. Die Konzentration von Zink ist für Photometer-Messungen zu hoch, daher wurde sie entsprechend verringert.

Die Analysen der dekontaminierten Grubenwässer mit dem Photometer (mittels Faktor) haben folgende Ergebnisse geliefert (Tab. 15):

	Mangan rechts	Zink rechts	Kupfer rechts
10 - mm Küvette	0,10	0,30	n. n.
50 - mm Küvette	0,10	0,37	n. n.
	Mangan links	Zink links	Kupfer links
10 - mm Küvette	0,10	0,40	n. n.
50 - mm Küvette	0,06	0,41	n. n.

Tab. 15: Konzentrationen der dekontaminierten Lösungen in mg/l

Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, liegen die Grenzwerte für Zink bei <1 mg/l und bei Kupfer <0,05 mg/l. Für Mangan wird kein Grenzwert genannt. Damit zeigt dieser erste Modellversuch im Labor, dass es bei entsprechend geringer Durchflussmenge und genügend großer Menge an Kreidekalk möglich ist, den pH-Wert in dem Maße anzuheben, dass infolge der Neutralisation der Modellwässer eine Abscheidung der genannten Metalle an dem Kreidekalk möglich ist. Auf eine quantitative Messung des Eisens wurde in diesem Versuch verzichtet, da sich Eisen bereits an der Innenwandung des Scheidetrichters abgesetzt hat.

6.3. Versuchstechnik vor Ort

Das Kernstück für die Versuchstechnik vor Ort war ein Plexiglasturm (Abb. 17). Er besteht aus einem Zylinder mit einem Meter Länge und 20 cm Durchmesser. Niro (Nirosta) Schrauben halten vier Siebböden im Turm, die jeweils um 15 cm entfernt voneinander liegen, und die mit Kreidekalk bzw. Adsorbentien befüllt werden, d.h. man erzielt mit dieser Anordnung vier voneinander getrennte Füllungen von Kreidekalk. Der quaderförmige Aufsatz diente zur besseren Verteilung der Grubenwässer. Mittels Tauchpumpe, die von einem Stromaggregat betrieben wird, wurden die sauren Grubenwässer aus dem Schacht gepumpt und über den Kreidekalk gefiltert (Abb. 18). Die dekontaminierten Grubenwässer fließen in einen Plexiglasbehälter.



Abb. 17: Plexiglasturm gefüllt mit Kreidekalk und Quarzwolle als Adsorbens, Versuchstechnik vor Ort



Abb. 18: Stromaggregat, das die Tauchpumpe betreibt

Im ersten Geländeversuch am 16. April 2003 betrug die erste Füllung 200 g, die zweite 300 g, in die dritte 400 g Kreidekalk. Die vierte Füllung im Plexiglasturm wurde mit Quarzwolle bedeckt. Um eventuelle starke Suspensionsbildung durch staubförmige Kreidekalkpartikel zu verhindern, wurde der Kreidekalk vorher gewaschen (geschlämmt). Die Schüttung wurde mit einer Klemme auf 10 Liter pro 52 Sekunden reduziert (Abb. 19).



Abb. 19: Reduktion der Schüttung mittels Klemme

Aus den pH-Wert Messungen war ersichtlich, dass die Kreidekalkmenge zu gering war, um die Grubenwässer zu neutralisieren. Der pH-Wert konnte nur auf 3,2 erhöht werden. Daher wurde dieser erste Versuch nach 30 Minuten abgebrochen.

Bei einem anschließenden erneuten Versuch betrug die erste Füllung 800 g frischer gewaschener Kreidekalk, die zweite 300 g frischer gewaschener Kreidekalk und die dritte 900 g Kreidekalk, die aus praktischen Gründen zusammengesetzt war aus den 200 g, 300 g und 400 g vom vorhergehenden Versuch. Diesmal konnte wiederum nur ein pH-Wert von 3,8 gemessen werden. Der Durchfluss von 10 Liter pro 52 Sekunden wurde beibehalten. Dieser Versuch wurde wiederum nach etwa 30 Minuten abgebrochen und nach Zugabe von weiterem Kreidekalk neu gestartet. Die erste Füllung betrug 2200 g frischer gewaschener Kreidekalk, in der Mitte 800 g frischer gewaschener Kreidekalk und 300 g Kreidekalk vom vorhergehenden Versuch und die dritte Füllung 900 g Kreidekalk vom vorhergehenden Versuch, wiederum aus praktischen Gründen. Die Quarzwolle der letzten Füllung wurde entfernt (komplett orange-rot gefärbt durch das Eisen), weil das System durch die zeitliche Verzögerung undurchlässig wurde. Nach einer halben Stunde konnte der pH-Wert nur auf 3,5 und nach 2 Stunden nur auf 3,4 erhöht werden.

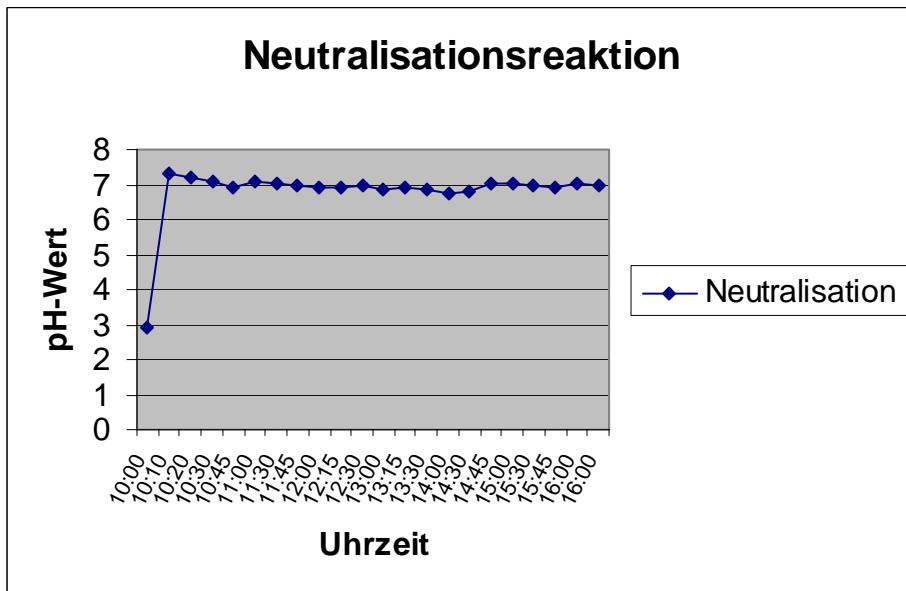


Abb. 20: Orangefärbung von Kreidekalkkörnern und des Adsorbens durch u.a. Fe-Hydroxidfällung

Bei den nächsten Perkolationsversuchen im Gelände muss die Kreidekalkfüllung erhöht werden und zwar alle vier Füllungen auf 2500 g und zusätzlich müssen mindestens drei Füllungen mit einem Adsorbens bedeckt werden, um die aktive Oberfläche erhöhen zu können. Als weitere Maßnahme muss der Durchfluss drastisch verringert werden. Bei den Versuchen am 30. April 2003 und am 26. Mai 2003 wurden diese Überlegungen verwirklicht.

Am 30. April 2003 wurde als Adsorbens wiederum Quarzwolle verwendet. Der Versuch wurde über eine Zeitspanne von sechs Stunden ohne Unterbrechung laufen gelassen (Tab. 16). Alle 15 bzw. 30 Minuten wurde der pH-Wert gemessen und alle 30 Minuten wurde eine Probe genommen. Die Probe wurde direkt aus dem Plexiglasbehälter unter dem Turm genommen (ev. Vermischung des Wassers!). Der Durchfluss wurde auf 1 Liter pro 90 Sekunden verringert.

UHRZEIT	pH	BEMERKUNG
10:00	2,90	Versuchsbeginn
10:10	7,30	direkte Messung
10:20	7,20	Messung in Flasche
10:30	7,06	Messung in Flasche
10:45	6,93	Turm um 180° gedreht
11:00	7,11	Messung in Flasche
11:30	7,01	Messung in Flasche
11:45	6,96	Messung in Flasche
12:00	6,92	Turm um 90° gedreht
12:15	6,94	Messung in Flasche
12:30	6,96	Messung in Flasche
13:00	6,85	Turm um 90° gedreht
13:15	6,90	Messung in Flasche
13:30	6,88	Messung in Flasche
14:00	6,72	Messung in Flasche
14:30	6,81	Turm um 180° gedreht
14:45	7,03	direkte Messung
15:00	7,03	Messung in Flasche
15:30	6,97	Wanne ausgeleert
15:45	6,93	Messung in Flasche
16:00	7,02	Messung in Flasche
16:00	6,97	direkte Messung

Tab. 16: Perkolationsversuch im Gelände am 30. April 2003**Abb. 21:** Neutralisationsreaktion vom 30. April 2003

Nach etwa einer halben Stunde hat in der zweiten Füllung eine sichtbare Eisen-Fällung begonnen. Die Quarzwolle hat sich minimal gelb gefärbt. Nach einer weiteren Stunde hat auch in der dritten Füllung eine Eisen-Adsorption an der Quarzwolle eingesetzt und in der zweiten Füllung hat man schon eine extreme orange Färbung erkennen können. Um etwa 12:00 Uhr hat man auch in der ersten Füllung eine Eisen-Fällung bemerkt, die aber nur die Kreidekalkkörner betroffen hat und nicht die Quarzwolle, da in der ersten Füllung der pH-Wert noch 2,9 ist. Der niedrige pH-Wert der originalen Grubenwässer verhinderte eine

Ausfällung, die erst infolge der Neutralisation bewirkt werden kann. Nach etwa einer Stunde wurden auch in den anderen Füllungen, Ausnahme ist die vierte Füllung, die Kreidekalkkörner orange gefärbt.

Da in der Versuchsanordnung nicht alle Kreidekalkkörner im gleichen Maße mit Grubenwasser benetzt wurden, wurde der Turm in gleichmäßigen Abständen gedreht und man kann erkennen, dass in manchen Abschnitten der Kreidekalk überhaupt nicht mit Eisen belegt ist.

Am 26. Mai 2003 wurde als Adsorbens aus Kostengründen, wie bereits erwähnt, ausschließlich Glaswolle verwendet. Der Durchfluss wurde auf 1 Liter pro 105 Sekunden verringert. Der Versuch wurde wiederum über eine Zeitdauer von sechs Stunden ohne Unterbrechung laufen gelassen. Alle 30 Minuten wurde der pH-Wert gemessen und alle 30 Minuten wurde eine Probe genommen (Tab. 17).

UHRZEIT	pH	BEMERKUNG
10:00	2,645	Versuchsbeginn
10:30	6,515	Messung in Flasche
11:00	6,47	Messung in Flasche
11:30	6,4	Messung in Flasche
12:00	6,45	Messung in Flasche
12:30	6,449	Messung in Flasche
13:00	6,453	Messung in Flasche
13:30	6,567	Turm um 180° gedreht
14:00	6,444	Messung in Flasche
14:30	6,514	Turm um 180° gedreht
15:00	6,32	Messung in Flasche
15:30	6,307	Turm um 90° gedreht
16:00	6,245	Messung in Flasche

Tab. 17: Perkolationsversuch im Gelände am 26. Mai 2003

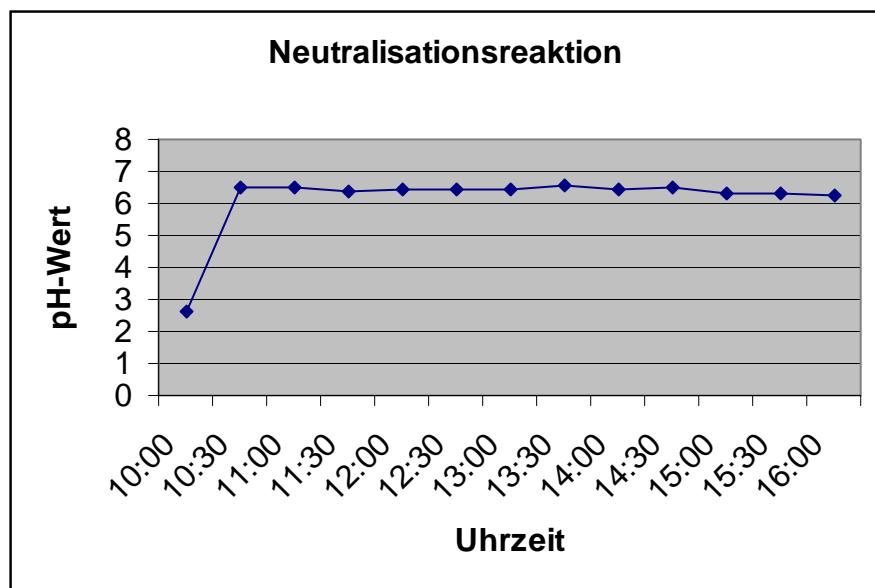


Abb. 22: Neutralisationsreaktion vom 26. Mai 2003

Nach etwa einer halben Stunde hat besonders in der vierten Füllung eine sichtbare Eisen-Adsorption an der Glaswolle begonnen, aber auch die Kreidekalkkörner wurden schon deutlich gefärbt. Nach einer weiteren Stunde hat sich auch in der zweiten und dritten Füllung Eisen abgeschieden und in der zweiten Füllung hat man schon eine starke orange Färbung der Kreidekalkkörner erkennen können.

Da in der Versuchsanordnung nicht alle Kreidekalkkörner im gleichen Maße mit Grubenwasser benetzt werden können, wurde der Turm zwei Mal um 180° und ein Mal um 90° gedreht.

Die anschließend durchgeführten Wasseranalysen haben ergeben, dass sich die Versuchsanordnungen vom 30. April und 26. Mai 2003 bei weitem besser bewährt haben. Die Abbildungen 21 und 22 zeigen sehr gut, dass einerseits durch die geringeren Durchflussmengen und andererseits durch die erhöhten Kreidekalkmengen eine positive Auswirkung auf die pH-Wert Erhöhung bzw. auf die Neutralisation der ursprünglich sauren Grubenwässer erzielt werden konnte. In weitere Folge konnte eine Adsorption an den Adsorbentien bzw. dem Kreidekalk erzielt wird.

6.4. Modell für das Langzeitverhalten der Versuchsanordnung

Es gibt vermutlich zwei Möglichkeiten, wie sich der Kreidekalk bei den Perkolationsversuchen verhalten kann. Zum einen kann die aktive Oberfläche des Kreidekalks angelöst werden und so verringert sich das Volumen des Kreidekalks. Zum anderen kann es passieren, dass die Eisenhydroxide nicht nur an der Quarz- bzw. Glaswolle adsorbiert werden, sondern auch an der Oberfläche des Kreidekalks. Wird diese Eisenhydroxid-Schicht an der Oberfläche des Kreidekalks zu dick, dann wird der Kreidekalk von der Oberfläche her passiviert und die Grubenwässer können, ohne neutralisiert und gereinigt zu werden, den Plexiglasturm durchfließen.

Beim Modellversuch, der Aussagen über das Langzeitverhalten des Kreidekalks liefern soll, wurden in das linke Chromatographierohr 20 g Kreidekalk (abwechselnd von oben nach unten 10 g Kreidekalk, Glaswolle, 10 g Kreidekalk) bzw. in das rechte Chromatographierohr 40 g Kreidekalk (abwechselnd von oben nach unten 10 g Kreidekalk, Glaswolle, 10 g Kreidekalk, Glaswolle, 10 g Kreidekalk, Glaswolle und zum Abschluss wiederum 10 g Kreidekalk) gefüllt (Abb. 23). Es wurde versucht 15 Liter (jeweils links und rechts) Modellwässer über den Kreidekalk zu filtern. Die Modellwässer setzen sich zusammen aus: 333,46 mg ± 1 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ (entsprechen 27 mg/l Al^{3+}) und 149,6 mg ± 1 mg $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (entsprechen 41,6 mg/l Fe^{3+}). Die gemessenen pH-Werte der einzelnen Lösungen liegen

zwischen 2,72 und 2,39. Die hergestellten Modellwässer wiesen einen Sulfatgehalt von $251,92 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ auf, es wurde aber aufgrund der niedrigen pH-Werte keine Schwefelsäure hinzugefügt, um den Sulfatgehalt auf 445 mg/l, der dem Wert der natürlichen Grubenwässer entspricht, anzuheben. Der Versuch darf dabei, wie im Gelände, nie unterbrochen werden und es muss darauf geachtet werden, dass es im Chromatographierohr zu keiner Verstopfung kommt.



Abb. 23: Langzeitversuch im Labor, Erläuterungen siehe Text

Man kann bei einem Laborversuch dieser Art nicht ununterbrochen anwesend sein und der Versuch ist teilweise auch über Nacht weitergelaufen. Am Wochenende ist der Versuch still gestanden und daher teilweise auch ausgetrocknet. Aufgrund der niedrigen Durchflussmengen ist aus den Modellwässern aufgrund der pH-Werte zwischen 2,72 und 2,39 Eisenhydroxid ausgefallen (siehe Kapitel 5.2.) noch bevor sie über den Kreidekalk gefiltert worden sind (Abb. 24).



Abb. 24: Fe- Ausfällung im Scheidetrichter

Ein weiteres großes Problem bei dem Langzeitversuch ist es, die Durchflussmenge konstant halten zu können. Bedingt durch die Ausscheidung von Eisenhydroxid kam es auch zu Verstopfungen und dadurch zu Verzögerungen (Abb. 25). Es war auch unmöglich die Küken der Chromatographierohre so zu drehen, dass bei jedem Durchgang dieselbe Menge an Modellwässern durchfließen kann.



Abb. 25: Auftretende, zeitweilige Verstopfungen im Bereich des Kükens

Nach jedem Durchgang (links und rechts jeweils 500 ml der Modellwässer) wurde der pH-Wert gemessen. Der pH-Wert war ein Richtwert für die Dauer des Langzeitversuchs. Jede

Stunde bzw. jede zweite und dritte Stunde wurde die umgesetzte Menge Grubenwasser notiert, um die Konstanz der Durchflussmenge überprüfen zu können. Wie aus Tabelle 18 hervorgeht, ist es nicht gelungen die Durchflussmenge konstant halten zu können und so gibt es teilweise große Schwankungen im pH-Wert, die aber zugleich auf die enorme Bedeutung einer möglichst geringen Durchflussmenge und einer damit verbundenen langen Verweilzeit und Reaktionszeit des Kreidekalks mit den Modellwässern hinweisen. Auf eine quantitative Analyse der dekontaminierten Modellwässer wurde verzichtet, weil aufgrund der Ausfällung von Eisen im Scheidetrichter die Werte ungenau bzw. auch verfälscht gewesen wären.

Datum	pH-Wert	li ml/h	re ml/h	li pH - Ende	re pH-Ende
16.07.03	2,50	150	90	7,76	7,69
17.07.03	2,63	85	110	7,49	6,63
17.07.03	2,59	80	75	7,20	4,24
17.07.03	2,54	60	120	8,07	4,05
18.07.03	2,61	125	65	6,96	4,22
18.07.03	2,58	60	90	7,72	4,14
21.07.03	2,57	80	120	6,75	4,14
21.07.03	2,57	65	85	7,28	4,25
22.07.03	2,64	240	260	7,10	3,58
22.07.03	2,53	90	110	7,45	3,96
22.07.03	2,52	105	75	7,86	3,52
23.07.03	2,59	325	210	4,03	3,40
23.07.03	2,56	30	60	6,14	3,96
23.07.03	2,51	65	85	7,99	7,01
24.07.03	2,70	50	60	7,42	7,01
30.07.03	2,72	145	145	4,02	3,86
31.07.03	2,56	70	60	7,70	3,87
04.08.03	2,54	95	105	3,94	3,96
04.08.03	2,5	60	95	7,34	3,94
05.08.03	2,55	80	150	4,41	3,22
05.08.03	2,45	280	150	3,83	2,90
05.08.03	2,38	90	110	4,40	3,00
06.08.03	2,46	95	105	4,80	3,03
06.08.03	2,39	110	145	3,98	2,93
07.08.03	2,43	200	185	3,74	2,82
07.08.03	2,44	120	135	3,90	3,65
07.08.03	2,39	70	110	6,89	3,61
08.08.03	2,56	95	100	4,05	3,35
08.08.03	2,46	80	95	4,12	3,37
11.08.03	2,53	75	60	4,27	3,50

Tab. 18: Langzeitparallelversuch im Labor, pH-Werte und Durchflussmengen

Im rechten Chromatographierohr mit 20 g Kreidekalk ist das Neutralisationsvermögen bereits nach einem Liter erschöpft, rechnet man dieses Volumen auf 10 kg Kreidekalk um, so wäre rein theoretisch das Neutralisationsvermögen nach 500 Litern erschöpft. Im linken Chromatographierohr ist der Verlust der Neutralisationskraft auf Grund der Schwankungen im pH-Wert infolge der Änderungen des Durchflusses nicht so einfach zu bestimmen. Das

erste Mal gibt es einen Abfall des pH-Wertes nach 5,5 Litern. Umgerechnet auf 10 kg Kreidekalk würde dies einem Volumen von 1375 Liter entsprechen. Der pH-Wert stabilisiert sich aber zeitweise wieder, wenn die Durchflussmenge ausreichend gering ist, und das Neutralisationsvermögen ist nach 9,5 Litern endgültig erschöpft. Dieses Volumen entspricht im Falle von 10 kg Kreidekalk einem durchgesetzten Volumen von 2375 Litern saurem Grubenwasser.

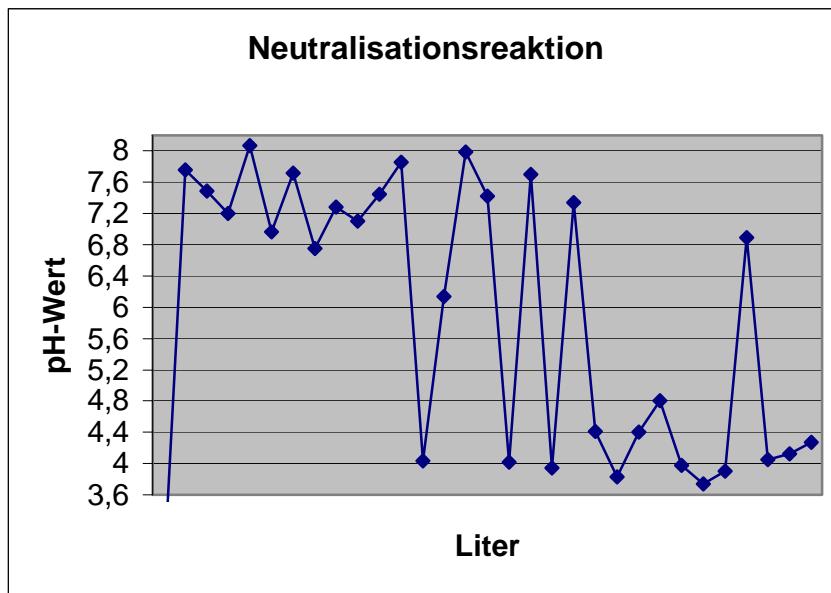


Abb. 26: Schwankungen im pH-Wert infolge der Änderungen des Durchflusses, linkes Chromatographierohr mit 40 g Kreidekalk

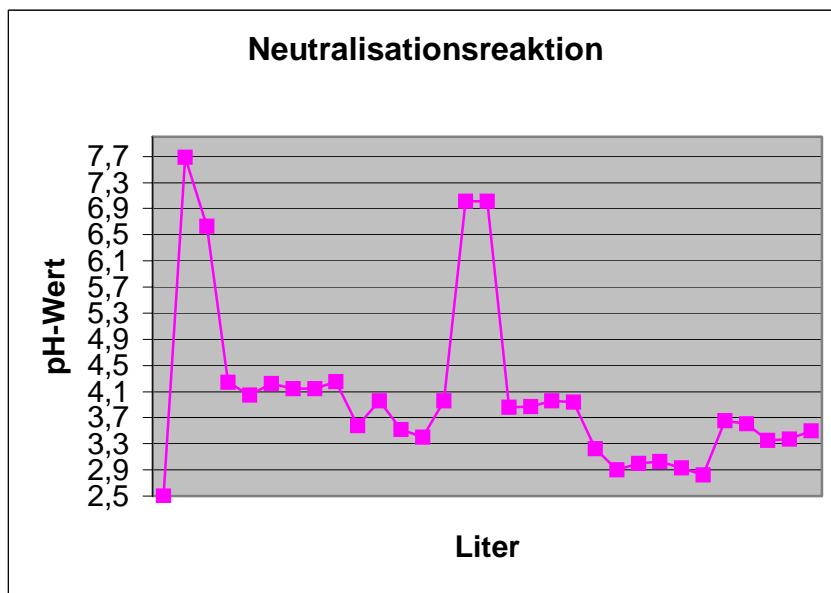


Abb. 27: Schwankungen im pH-Wert infolge der Änderungen des Durchflusses, rechtes Chromatographierohr mit 20 g Kreidekalk

Die Abbildungen 26 und 27 zeigen den Neutralisationsverlauf während des Laborversuchs.

Wie bereits erwähnt wurden insgesamt 15 Liter Modellwässer umgesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen Durchflussmengen kommt es zu den großen Schwankungen im pH-Wert.

Nach diesem Langzeitversuch im Labor wird nicht davon ausgegangen, dass sich die Oberfläche des Kreidekalks stark verringert und somit das Neutralisationsvermögen versagt, sondern dass die aktive Oberfläche des Kreidekalks infolge der Eisenadsorption blockiert wird.

7. ANGEWANDTE WASSERANALYTIK

7.1. Grundlagen der ICP-OES

Die ICP-OES, optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma, ist ideal, um u.a. unbekannte Wässer zu analysieren (Abb. 29). Sie zählt zu den Multielementmethoden, d.h. dass zahlreiche Elemente simultan oder sequentiell analysiert werden können. Die ICP-OES eignet sich neben anderen Methoden (z.B. AAS mit Graphitrohr oder ICP-MS) besonders gut für die Wasseranalytik, weil Konzentrationen im höheren Spurenbereich gemessen werden können und geringere Matrixeffekte auftreten. Es ist eine schnelle qualitative und quantitative Analyse fast aller Metalle und einiger Nichtmetalle sowie Übergangselemente im ppm – Bereich ($\mu\text{g/l}$) mit einem linearen Arbeitsbereich über mehrere Zehnerpotenzen möglich (Tab. 19).

Element	Bestimmungsgrenze	Wellenlänge
Al	0,01 ppm	396,153 nm
Ba	0,0005 ppm	455,403 nm
Be	0,0005 ppm	313,042 nm
Ca	0,1 ppm	315,887 nm
Cd	0,002 ppm	228,802 nm
Co	0,01 ppm	230,786 nm
Cr	0,002 ppm	267,716 nm
Cu	0,001 ppm	324,725 nm
Fe	0,001 ppm	259,939 nm
K	0,05 ppm	766,490 nm
Li	0,001 ppm	670,784 nm
Mg	0,05 ppm	279,077 nm
Mn	0,001 ppm	257,610 nm
Na	0,01 ppm	589,592 nm
Ni	0,005 ppm	231,604 nm
Pb	0,05 ppm	220,353 nm
Sc	0,001 ppm	362,383 nm
Si	0,01 ppm	251,611 nm
Sr	0,0005 ppm	421,552 nm
Ti	0,01 ppm	337,279 nm
Y	0,001 ppm	371,029 nm
Yb	0,001 ppm	328,937 nm
Zn	0,002 ppm	213,857 nm
Zr	0,001 ppm	343,823 nm

Tab. 19: Bestimmungsgrenzen und Wellenlängen, ICP-OES an der TU Graz

Mit der ICP-OES an der TU Graz wird unter radialer Beobachtung mit simultaner Untergrundkorrektur analysiert. Die Messzeit beträgt 3-10 Sekunden (wählt das System automatisch) und es werden jeweils drei Wiederholungen durchgeführt.

Optische Methoden haben eine Probenzuführung, eine oder mehrere Strahlungsquellen, Monochromatoren zur Zerlegung des Lichtes der Strahlungsquelle und lichtempfindliche Detektoren gemeinsam. Bei der Emissionsspektroskopie wird die Probe selbst zur Strahlungsemision angeregt. Strahlungsquellen werden daher richtiger als Anregungsquellen bezeichnet. Atome befinden sich in einem angeregten Zustand, also in einem Zustand, der energiereicher als der Grundzustand ist, und senden bei ihrer Relaxation in einen weniger energetischen Zustand oder in den Grundzustand spontan die dabei frei werdende Energie in Form von Licht aus (CAMMANN, 2001). Unter Relaxation versteht man die Abgabe von Energie in Form von Strahlung beim Übergang eines Elektrons von einem höheren in einen niedrigeren Energiezustand. Eine sehr energiereiche Anregungsquelle, um nahezu alle Elemente anregen zu können, ist ein Plasma (Abb. 28). Darunter versteht man ein bei hohen Temperaturen ionisiertes Gas. Die Temperatur im Plasmakern beträgt 6000 – 8000 °C. Dieses Gas wird definiert durch die Existenz von geladenen Teilchen, freien Ionen und freien Elektronen.

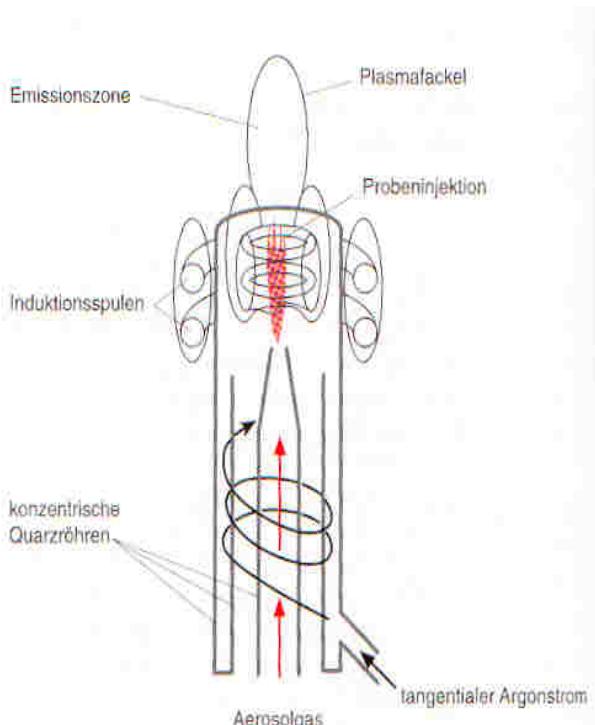


Abb. 28: Schematischer Aufbau einer induktiv gekoppelten Plasmaquelle (CAMMANN, 2001)

Um Plasmen künstlich erzeugen zu können, muss bereits vorhandenen Ladungsträgern Energie zugeführt werden, damit ein chaotischer Prozess von Teilchenkollisionen und anderen Energietransfervorgängen einsetzen kann, der eine ständige Neubildung geladener

Teilchen gewährleistet (CAMMANN, 2001). Einer gasförmigen Materie werden freie Ladungsträger, z.B. Elektronen, zugeführt, die die Initialzündung gewährleisten. Nach der einmaligen Zündung bilden sich laut CAMMANN (2001) in einem geeigneten elektromagnetischen Wechselfeld durch Stoßionisation der oszillierend beschleunigten Elektronen immer wieder neue Ladungsträger (freie Elektronen, ionisierte Atome und Moleküle), welche ebenso dem magnetischen bzw. elektromagnetischen Wechselfeld (Induktionsspulen) ausgesetzt sind. Die Probe wird im Plasma durch die hohen Temperaturen atomisiert, und dann werden die einzelnen Atome einfach- oder mehrfach ionisiert bzw. in angeregte Elektronenzustände überführt. Über die Auswertung schreibt CAMMANN, 2001 dass die freigesetzte Strahlung Informationen über Anzahl und Art der Atome (beteiligte Energieniveaus), im Plasma enthält, sodass die qualitative Analyse durch Messung der Wellenlänge der emittierten Strahlung und eine quantitative Analyse durch Messung der Intensität dieser Strahlung ermöglicht wird. Das Verfahren muss durch Messung von Kalibrier- und Bezugslösungen bekannter Konzentrationen kalibriert werden.

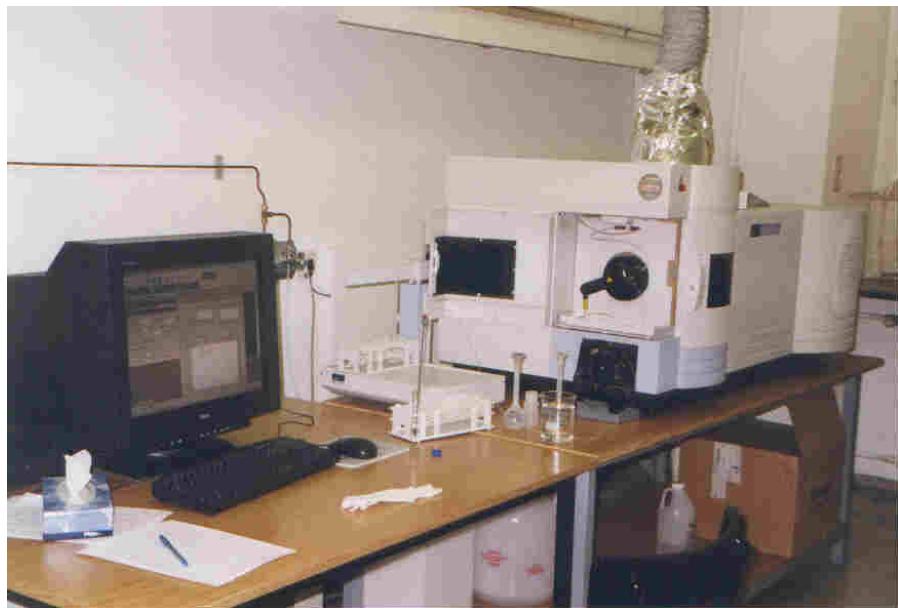


Abb. 29: ICP-OES am Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie an der TU in Graz

7.2. Grundlagen der AAS

Die Grundlage der AAS, Atomabsorptionsspektrometrie, ist das Kirchhoff'sche Gesetz. Demnach wird ein Lichtstrahl bestimmter Wellenlänge von einem Element, das im Grundzustand vorliegt, immer dann absorbiert, wenn die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes genau der Wellenlänge entspricht, die dieses Element auch zu emittieren vermag. Die Messgröße der AAS ist wie bei allen quantitativen Absorptionsspektrometriearten die Extinktion (CAMMANN, 2001). Die Extinktion (E) ist abhängig von der Wellenlänge (λ) und

der Natur des Absorbers. Die Extinktion steht in linearem Zusammenhang mit der Konzentration (c) des Absorbers (Beersches Gesetz) und mit der Schichtdicke (d) des Absorbers (Lambert'sches Gesetz) (Abb. 30). Durchläuft ein monochromatischer Lichtstrahl der Intensität (I_0) einen absorbierenden homogenen Körper, so weist das austretende Licht nur noch die Intensität I auf. Das Verhältnis I/I_0 bezeichnet man als Transmission T (Durchlässigkeit). Unter Absorption versteht man den Wert $1-T$.

$$E = \log \frac{I_0}{I} = e \cdot c \cdot d$$

Die Extinktion ist direkt proportional zum molaren Extinktionskoeffizienten e , zur Konzentration c in mol/L und zur Schichtdicke d in cm. Das Lambert – Beersche Gesetz gilt nur in verdünnten Lösungen exakt.

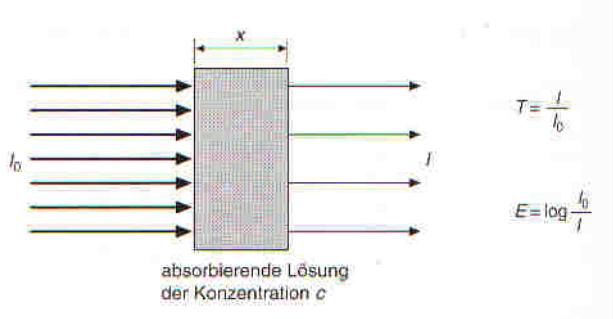


Abb. 30: Veranschaulichung des Lambert-Beerschen Gesetzes

LATSCHA & KLEIN (1995) beschreiben die Vorgänge im AAS folgendermaßen: die Probe wird in gelöster Form durch ein Zerstäubungssystem in eine Flamme (für die meisten Elemente reicht ein Acetylen-Luft-Gemisch aus) eingebracht (Abb. 31) und durch thermische Dissoziation atomisiert. Da die Atome im Grundzustand vorliegen, sind sie in der Lage, diejenige Resonanzstrahlung zu absorbieren, die sie im Anregungszustand selbst emittieren würden.

Für die Messung besonders wichtig ist die gleichmäßige und reproduzierbare Ansaugung und Durchmischung der Probe mit dem Brenngas. Diesem Zweck dient eine Mischkammer. Die Probe wird mit Hilfe des Brenngasstromes angesaugt und in einer Mischkammer mit Prallkugel oder an Prallflächen zerstäubt und gründlich durchmischt, wobei größere Tröpfchen abgeschieden werden (homogenisiert), bevor das Gemisch durch den schmalen Schlitz des Brenners austritt. Nach Zündung brennt die Flamme laminar (nicht turbulent).

Als Strahlungsquelle dienen Hohlkathodenlampen (HKL), deren Kathode aus dem zu bestimmenden Element hergestellt wurde.

Bei der Messung schickt man das von der Lampe emittierte Licht mehrfach durch die Flamme, wobei ein der Konzentration des betreffenden Elements entsprechender Anteil der Strahlung auf den Resonanzlinien absorbiert wird. Mit Hilfe eines Monochromators trennt man dann die für die Auswertung benötigte Resonanzstrahlung von der Störstrahlung. Die Schwächung der Lichtintensität durch die Resonanzabsorption wird im Detektor gemessen und über Kalibrierkurven ausgewertet.

Das Anregungsprinzip lässt sich dadurch erklären, dass freie Atome in der Lage sind, ganz charakteristische Energiebeträge aufzunehmen (eingestrahltes Licht der HKL) und nach einer sehr kurzen Anregungszeit (ca. 10^{-9} bis 10^{-5} s.) wieder abzugeben. Die Energieabgabe erfolgt in Form von Strahlung (Fluoreszenz). Elektronen der äußeren Schale werden durch die zugeführte Energie (Flamme) in einen energetisch höheren Zustand gebracht. Die Differenz zwischen dem angeregten Energiezustand und dem Grundzustand eines Elektrons der äußeren Schale entspricht dem aufgenommenen bzw. abgegebenen Energiebetrag. Dieser Energiebetrag wird mit einer, für das Atom charakteristischen Spektrallinie in Zusammenhang gebracht.

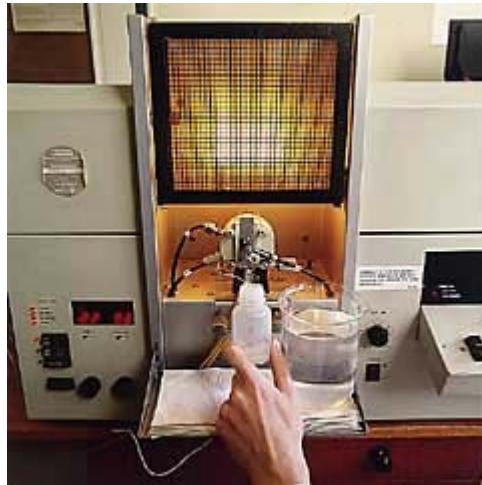


Abb. 31: Flammen-AAS, am Institut für Botanik an der Nawi Salzburg

Die Quecksilbergehalte in den Grubenwässern und dekontaminierten Lösungen wurden mittels Kaltdampftechnik am ISAS in Dortmund analysiert. Die Kaltdampftechnik eignet sich ausschließlich für die Bestimmung von Quecksilber, das als einziges metallisches Element bei Raumtemperatur (20° C) einen so hohen Dampfdruck (0,0016 hPa) aufweist, dass es unschwer mit einem Gasstrom ausgetrieben werden kann. Quecksilber wird aus seinen Verbindungen durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)chlorid oder Natriumborhydrid freigesetzt und mit einem Trägergasstrom der Durchflussküvette eines Atomabsorptionsspektrometers

zugeführt. Besonders empfindlich wird das Verfahren, wenn das Quecksilber zunächst z.B. auf Gold als Amalgam gesammelt und dann durch rasches Erhitzen wieder freigesetzt und in die Absorptionsküvette geleitet wird. Das Verfahren ist mit einer Nachweisgrenze um 1ng sehr nachweisstark.

7.3. Grundlagen der Photometrie

Die photometrischen Grundlagen wurden dem Benutzerhandbuch für das Filterphotometer NANOCOLOR 100 D entnommen. Ein Spektralphotometer (Abb. 32) ermöglicht die spektrale Zerlegung des kontinuierlichen (weißen) Lichtes. In der Photometrie wird anstelle des weißen Lichts eine bestimmte spektrale Wellenlänge verwendet. Einfache Photometer arbeiten nur mit bestimmten Wellenlängen. Die Ausblendung unerwünschter Wellenlängen erfolgt durch einen Lichtfilter. Absorptionsmethoden beruhen auf der Schwächung eines Lichtstrahls durch Elektronenanregung von Atomen und Molekülen. Die Energie des eingestrahlten Lichts muss mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Teilchens übereinstimmen (Resonanz). Das von einer Lichtquelle ausgestrahlte Licht wird von einem Monochromator (Prisma oder Gittersystem) in seine Spektralfarben zerlegt. Mittels der eingesetzten Interferenzfilter erreicht man fast monochromatisches Licht und dadurch hohe Empfindlichkeiten und bessere Genauigkeiten der Analysenergebnisse. Die Filter lassen nur Licht mit der Wellenlänge für vorgegebene Elemente durch. Das Filterphotometer NANOCOLOR 100 D ist ein Einstrahl-Filterphotometer für den Wellenlängenbereich von 340-1000 nm. Zur Messung werden handelsübliche Rechteck-Küvetten mit Schichtdicken von 5, 10, 20 und 50 mm sowie Rundküvetten mit 14 mm ID Schichtdicke benutzt.

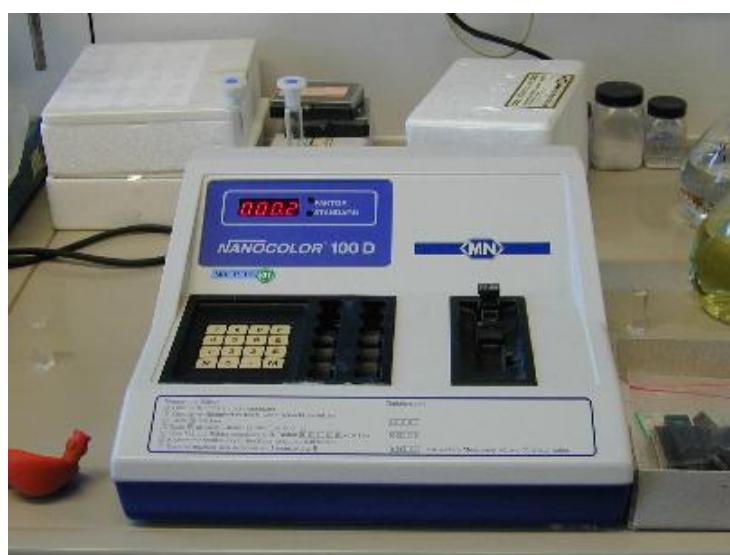


Abb. 32: Filterphotometer NANOCOLOR 100 D

7.4. Grundlagen der Ionenchromatographie

Die Ionenchromatographie eignet sich sehr gut für die Anionenbestimmung in der Wasseranalytik (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}). Die Nachweisgrenzen liegen für einfache Anionen im unteren ppb-Bereich (ng/L).

CAMMANN, 2001 beschreibt die Trennung so, dass Ionenaustauscher-Materialien aus einer wässrigen Lösung Kationen oder Anionen aufnehmen und gleichzeitig eine stöchiometrische Menge gleichsinnig geladener Ionen freisetzen können. Als Ionenaustauscher fungieren u.a. Zeolith, modifizierte Kieselgele und organische Polymere (ϕ 5-10 μm).

Die wichtigste Größe ist die Austauschkapazität. Darunter versteht man die Aufnahmefähigkeit für austauschbare Gegenionen (bezogen auf Masse oder Volumen des Austauschers). Für die IC ist eine geringe Kapazität nötig, die durch poröse Partikel mit funktionalisierter Oberfläche erreicht wird.



Abb. 33: Ionenchromatographie DIONEX DX 500 für Anionenbestimmung, an der TU in Graz

Im Eluenten Reservoir befindet sich die mobile Phase. Im Fall der Ionenchromatographie Dionex DX500 (Abb. 33) mit Eluentengenerator ist die mobile Phase Kalilauge (KOH). Durch die Verwendung des Eluentengenerators muss lediglich H_2O als mobile Phase gefördert werden. Wasser wird in eine Elektrolysenkammer gepumpt. Die Pumpe fördert den Eluenten mit einer vorwählbaren Flussrate (mL/min). Aus einem K^+ - Elektrolyt - Reservoir werden über eine Kationenaustauschmembran K^+ - Ionen zugefügt, zur Erzeugung von KOH.

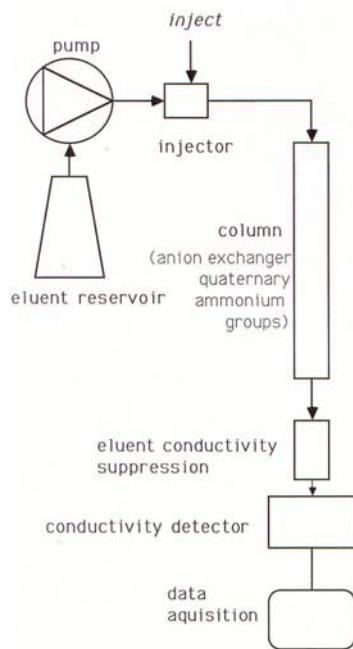


Abb. 34: Verlauf der Ionentrennung

Über den Injektor werden etwa 5 – 100 µl der zu analysierende Probe der KOH hinzugefügt und anschließend in der Trennsäule (IonPac AW17) in die einzelnen Analyten aufgegliedert (Abb. 34). Die Trennsäule hat einen Durchmesser von 4 mm und eine Länge von 25 cm. Die Trennung der Probenionen erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Affinität zur stationären Phase.

Der nachgeschaltete Suppressor enthält einen stark sauren Kationenaustauscher (Austauscherharz – SO₃H), der mit Protonen beladen ist. Durch Austausch wird die gut leitende Kalilauge in Wasser umgewandelt. Dadurch wird die Leitfähigkeit des Eluenten weitgehend beseitigt, so dass die getrennten Ionen im nachfolgenden Detektor mit großer Empfindlichkeit als Anionen der entsprechenden Säuren erfasst werden können.

7.5. Analysenergebnisse der abfließenden, dekontaminierten Lösungen

Die Probennummerierung in den anschließenden Tabellen hat folgende Bedeutung: Probe 1 wurde nach 30 Minuten genommen, Probe 2 nach einer Stunde, Probe 3 nach eineinhalb Stunden usw. Die Op ist die kontaminierte Originalprobe vom 16. April 2003 und Op neu bedeutet die kontaminierte Originalprobe vom 25.05.2003.

7.5.1. ICP-OES

Die kompletten Analysenergebnisse sind im Anhang zu finden (Tab. 39-41). Im Folgenden werden nur jene Elemente berücksichtigt, deren Konzentration über den geforderten Grenzwerten liegen.

Nachdem am 16. April vor Ort in Bodenmais der erste Vorversuch mit dem Plexiglasturm gestartet wurde, wurde eine Originalprobe des Grubenwassers genommen und mit ICP-OES analysiert. Nachdem bereits bekannt war, dass sich die Zusammensetzung zwischen zwei Entnahmeterminen ändert, wurde auch bei der Fahrt am 26.05.2003 nach Bodenmais eine Originalprobe genommen und mit ICP-OES analysiert (Tab. 20).

Vergleicht man diese Analysenergebnisse mit den Konzentrationen aus den Bestimmungen für Oberflächengewässer der Gütekategorie II/III und für Abwässer so liegen folgende Elemente über den geforderten Grenzwerten (Tab. 20):

Element	Originalprobe 16.4.2003	Originalprobe 25.5.2003	Grenzwert Gewässergütekategorie II/III	Grenzwert Abwasserverordnung - Erzaufbereitung
Al	15,0	27,0	keine Angabe	< 3
Fe	21,3	41,6	< 2	< 3
Cu	0,29	0,44	< 0,05	keine Angabe
Ni	0,025	0,036	< 0,05	keine Angabe
Zn	4,90	8,49	< 1	< 3

Tab. 20: Vergleich der Analysenergebnisse mit den geforderten Grenzwerten, alle Werte in mg/l

Die Tabelle 21 zeigt die metalladsorbierende Wirkung der Adsorbentien und des Kreidekalks als Folge der pH-Wert Erhöhung:

Element	Probe 2	Probe 1	Probe 5		Probe 12	
	30.04.03	26.05.03	30.04.03	26.5.03	30.04.03	26.5.03
Al	3,35	5,89	2,48	3,22	5,88	3,63
Cu	0,035	0,078	0,031	0,064	0,065	0,097
Fe	4,60	9,62	3,51	4,42	6,88	3,35
Mn	0,494	1,100	0,499	1,254	0,576	1,433
Zn	1,16	3,53	1,37	4,66	1,69	5,68

Tab. 21: Dekontaminierte Grubenwässer

Die Konzentrationen der einzelnen Metalle können zwar um beträchtliche Gehalte gesenkt werden, aber die geforderten Grenzwerte werden nicht erreicht bzw. gering überschritten. Es ist zudem zu beachten, dass sich die Konzentrationen einiger Elemente (speziell Zink) zu Beginn der Perkolationsversuche sofort verringern, aber im Laufe der Versuche wieder erhöhen. Konzentrationen anderer Elemente verhalten sich genau umgekehrt.

7.5.2. AAS

Die Flammen-AAS eignet sich nur bedingt gut für die Wasseranalytik. Ohne Graphitrohr können die einzelnen Elemente nur im niedrigen Spurenbereich nachgewiesen werden. Daher beschränken sich die Messungen mit dem Atomabsorbtionsspektrometer nur auf die Elemente Eisen, Kupfer, Mangan und Zink (Tab. 22).

Element	Wellenlänge [nm]	Spaltbreite [nm]	Bereich der Kalibration [mg/l]	Messzeit [s]	Linearer Bereich [mg/l]	Lampen Energie Units
Eisen	248,3	0,2	2; 8; 12	5	6,0	52
Kupfer	324,8	0,7	0,15; 0,2; 0,3; 0,4	3	5,0	70
Mangan	279,5	0,2	0,5; 1,0; 1,5	5	2,0	52
Zink	213,9	0,7	0,5; 1; 2	3	1,0	63

Tab. 22: Messparameter Flammen AAS AAnalyst 300 Perkin Elmer für die Elemente Fe, Mn, Cu, Zn

Im Bodenmaiser Grubenwasser liegt Eisen in folgenden Konzentrationsbereichen vor: 21 – 41 mg/l und in den dekontaminierten Lösungen: 3,35 – 9,62 mg/l.

Die Eisenkonzentrationen für den Bereich der Kalibration wurden mittels Verdünnungsreihen aus dem Eisenstandard (Titrisol von Merck FeCl₃ 15 % HCl) mit 1 g/l hergestellt (Abb. 35).

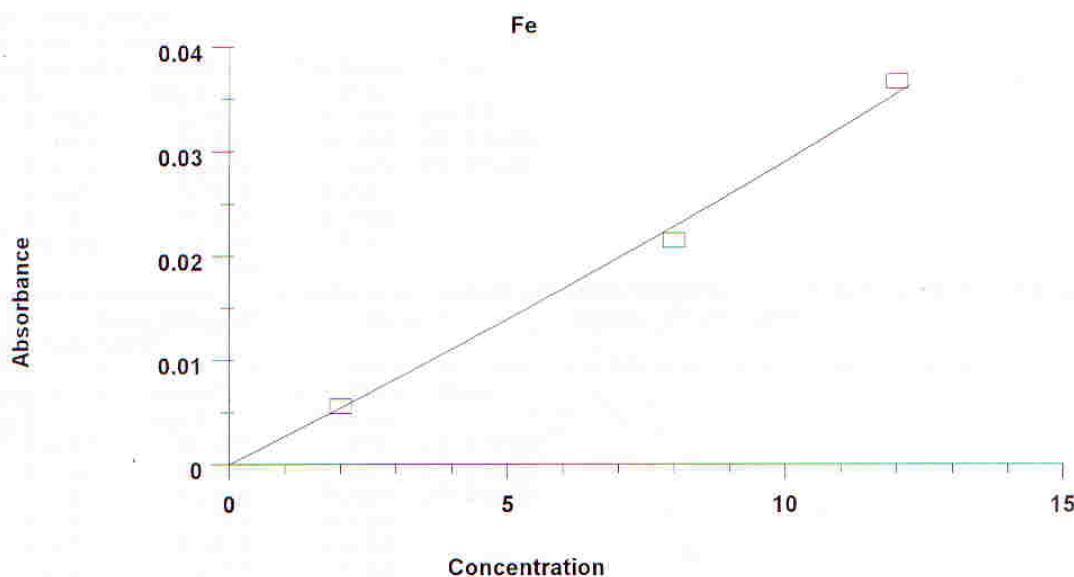


Abb. 35: Kalibrationsgerade für Eisen, Konzentration in mg/l, Absorption in %

Im Bodenmaiser Grubenwasser liegt Kupfer in folgenden Konzentrationsbereichen vor: 0,29 – 0,44 mg/l und in den dekontaminierten Lösungen: 0,03 – 0,1.

Die Kupferkonzentrationen für den Bereich der Kalibration wurden mittels Verdünnungsreihen aus dem Kupferstandard (Titrisol von Merck CuCl₂ in H₂O) mit 1 g/l hergestellt (Abb. 36).

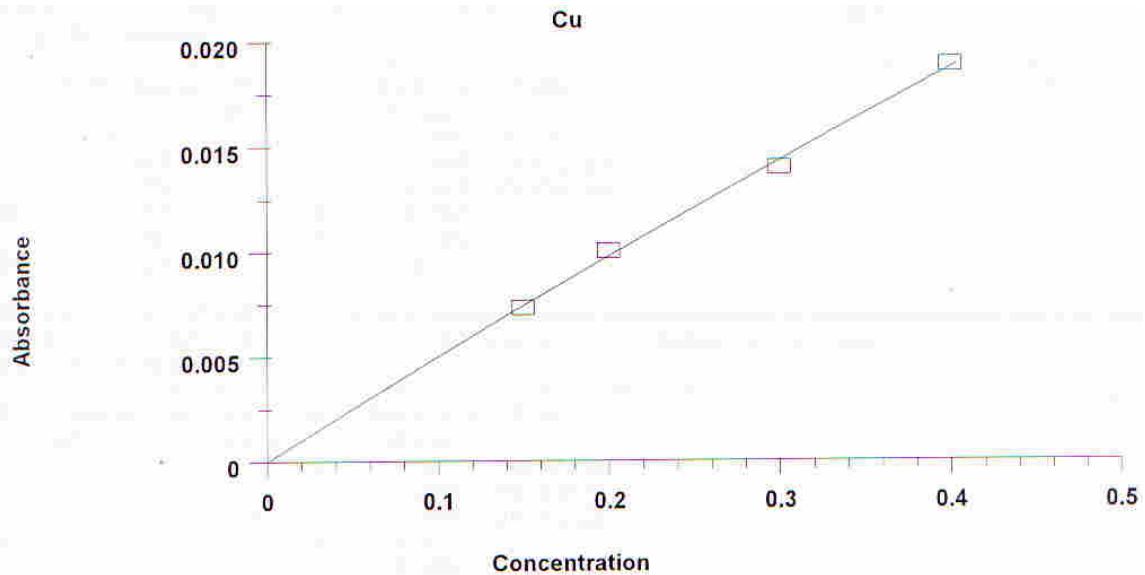


Abb. 36: Kalibrationsgerade für Kupfer, Konzentration in mg/l, Absorption in %

Im Bodenmaiser Grubenwasser liegt Mangan in folgenden Konzentrationsbereichen vor: 1,05 – 1,77 mg/l und in den dekontaminierten Lösungen: 0,49 – 1,43 mg/l.

Die Mangankonzentrationen für den Bereich der Kalibration wurden mittels Verdünnungsreihen aus dem Manganstandard (Titrisol von Merck MnCl₂ in H₂O) mit 1 g/l hergestellt (Abb. 37).

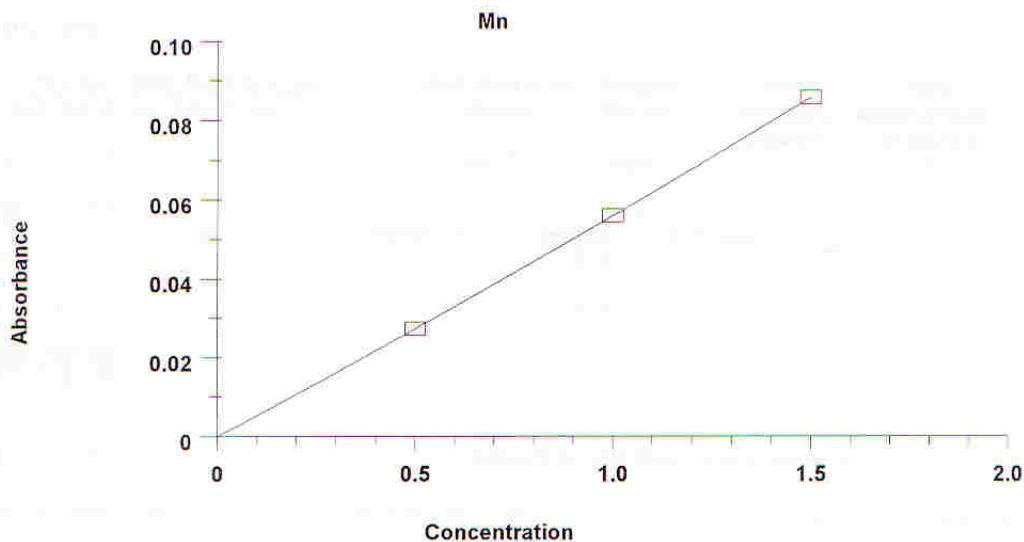


Abb. 37: Kalibrationsgerade für Mangan, Konzentration in mg/l, Absorption in %

Im Bodenmaiser Grubenwasser liegt Zink in folgenden Konzentrationsbereichen vor: 4,84 - 8,49 mg/l und in den dekontaminierten Lösungen: 1,16 – 5,86 mg/l.

Die Zinkkonzentrationen für den Bereich der Kalibration wurden mittels Verdünnungsreihen aus dem Zinkstandard (Tritisol von Merck ZnCl₂ in 0,06 % HCl) mit 1 g/l hergestellt (Abb. 38).

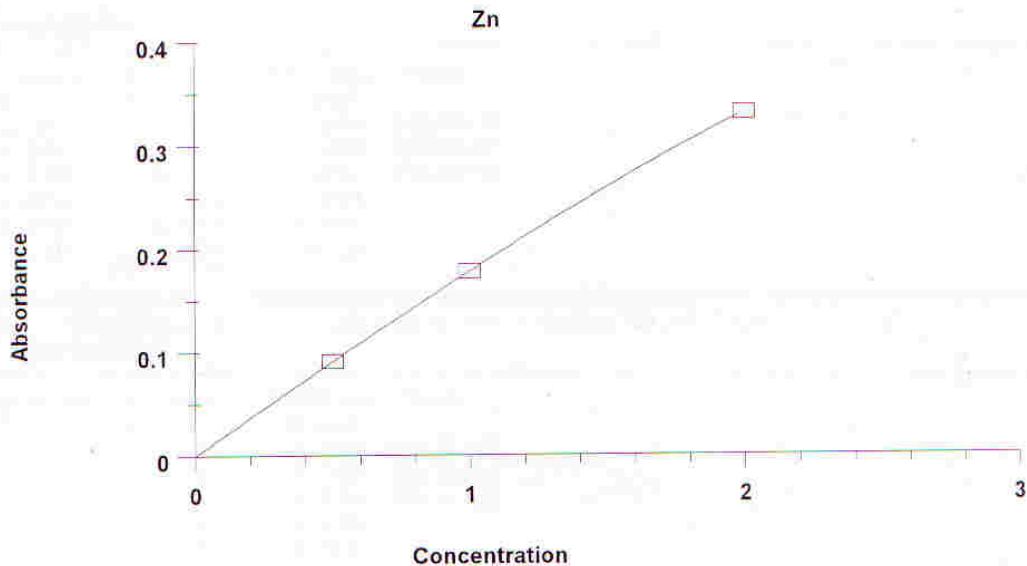


Abb. 38: Kalibrationsgerade für Zink, Konzentration in mg/l, Absorption in %

Die Analysen der dekontaminierten Proben vom **30. April 2003** haben folgende Konzentrationen ergeben (Tab. 23):

Probe	Mangan	Kupfer	Zink
1	0,37	0,07	1,16
2	0,38	0,08	1,09
3	0,34	0,07	1,03
4	0,37	0,06	1,20
5	0,40	0,08	1,29
6	0,41	0,08	1,38
7	0,46	0,10	1,53
8	0,47	0,10	1,61
9	0,47	0,10	1,60
10	0,44	0,13	1,54
11	0,42	0,09	1,40
12	0,49	0,14	1,75

Tab. 23: Konzentrationen der dekontaminierten Lösungen vom 30. April 2003 in mg/l

Die Empfindlichkeit des Perkin Elmer AAnalyst 300 für Eisen ist nicht ausreichend genug gewesen, daher wurde das „alte“ AAS-Gerät (Perkin Elmer 2380 Atomic Absorption

Spectroscopy) am Institut für Botanik aktiviert und dieses hat zuverlässigere Werte geliefert. Das alte AAS-Gerät ist nicht EDV-unterstützt. Es kann nur die Absorption in % abgelesen werden. Im Excel wird aus der Steigung der Kalibrationskurve (Abb. 39) auf die Konzentrationen des Eisens in den einzelnen Lösungen rückgeschlossen (Tab. 24).

Probe	Abs %	Eisen altes AAS in mg/l	Eisen neues AAS in mg/l
1	0,309	4,96	2,78
2	0,307	4,93	2,67
3	0,214	3,43	1,39
4	0,162	2,60	0,66
5	0,228	3,66	1,75
6	0,164	2,63	0,86
7	0,271	4,35	3,04
8	0,249	4,00	2,61
9	0,210	3,37	2,14
10	0,385	6,18	5,18
11	0,193	3,10	1,92
12	0,398	6,39	6,28

Tab. 24: Konzentrationen von Eisen der dekontaminierten Lösungen vom 30. April 2003

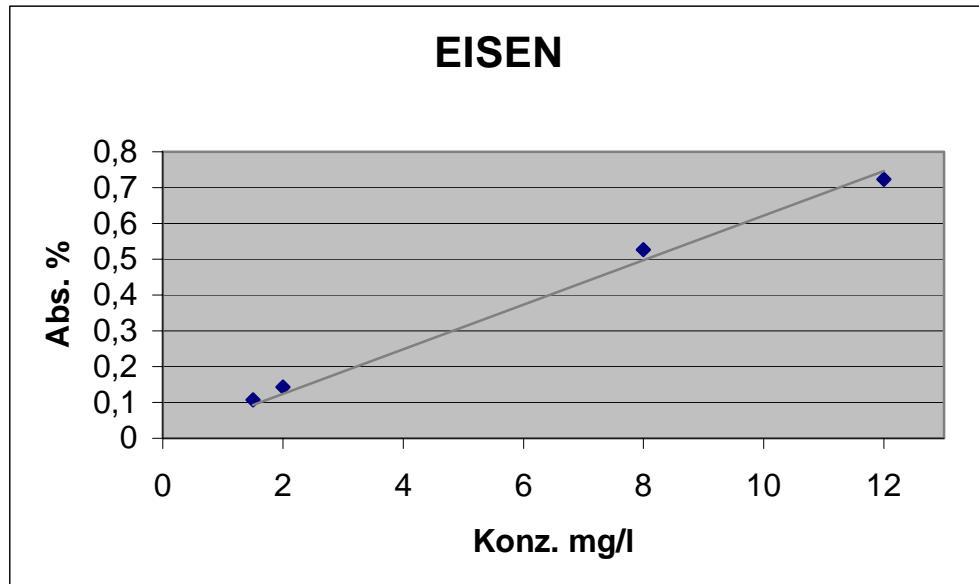


Abb. 39: Kalibrationsgerade für Eisen, Proben vom 30. April 2003

Die dekontaminierten Lösungen vom **26. Mai 2003** wurden auf dieselbe Art und Weise analysiert. Die Analysen sehen folgendermaßen aus (Tab. 25):

Probe	Mangan	Kupfer	Zink
1	1,03	0,09	3,07
2	1,06	0,07	3,33
3	1,11	0,07	3,54
4	1,13	0,07	3,63
5	1,19	0,07	3,77
6	1,23	0,08	3,91
7	1,24	0,09	3,97
8	1,22	0,09	3,83
9	1,23	0,11	3,89
10	1,24	0,10	4,06
11	1,28	0,11	4,21
12	1,30	0,11	4,22
Op	1,60	0,49	5,23

Tab. 25: Konzentrationen der dekontaminierten Lösungen vom 26. Mai 2003 in mg/l

Die Eisengehalte wurden wiederum mit dem „alten“ AAS-Gerät festgestellt (Tab. 26) und im Excel wiederum aus der Steigung der Kalibrationskurve (Abb. 40) auf die Konzentrationen des Eisens in den einzelnen Lösungen rückgeschlossen.

Probe	Abs %	Eisen altes AAS in mg/l
1	0,096	10,21
2	0,055	5,85
3	0,046	4,89
4	0,040	4,26
5	0,044	4,68
6	0,045	4,79
7	0,058	6,17
8	0,056	5,96
9	0,061	6,49
10	0,038	4,04
11	0,034	3,62
12	0,029	3,09
Op	0,336	35,74

Tab. 26: Konzentrationen von Eisen der dekontaminierten Lösungen vom 26. Mai 2003

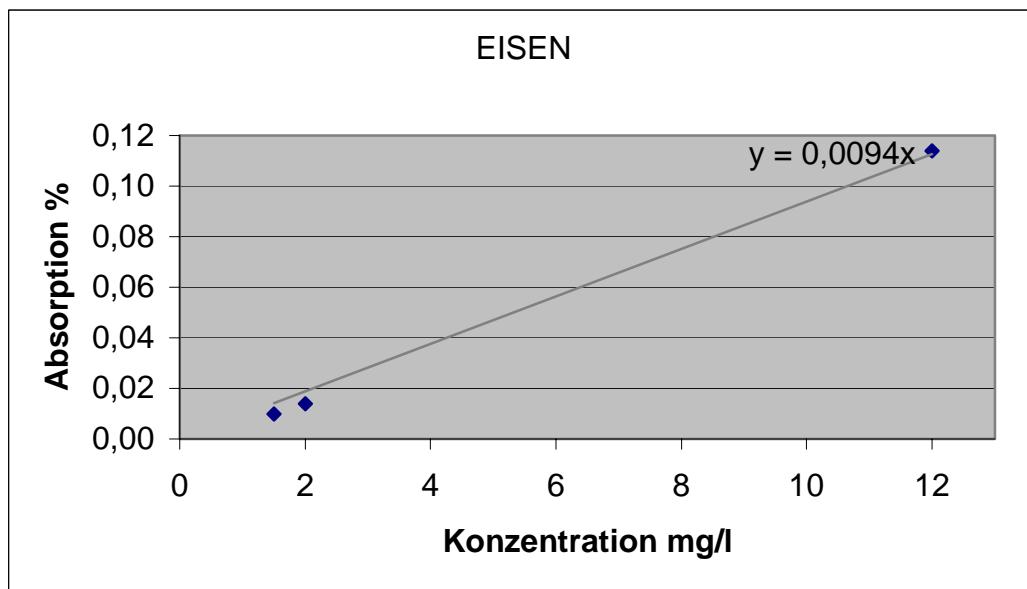


Abb. 40: Kalibrationsgerade für Eisen, Proben vom 26. Mai 2003

In den Proben, die am ISAS in Dortmund mit Kaltdampftechnik analysiert wurden, konnte kein Quecksilber nachgewiesen werden.

7.5.3. Photometrie

Die Photometrischen Messungen dienten nur dazu, um eine schnelle Aussage über die Konzentrationen relevanter Elemente in den einzelnen Lösungen tätigen zu können und ob weitere Analysen mit ICP-OES und AAS überhaupt sinnvoll und nicht nur Zeit- und Geldverschwendungen sind.

Die Messung der dekontaminierten Lösungen vom am 30. April 2003 haben folgende Werte für die einzelnen Elemente ergeben (Tab. 27-31):

PROBE	10-mm	50-mm
2	4,5	
4	2,8	3,14
5	1,5	2,11
8	3,3	
10	2,8	
13	6,0	

Tab. 27: Werte der dekontaminierten Lösungen für Eisen, alle Werte in mg/l

PROBE	10-mm
2	1,9
13	3,4

Tab. 28: Werte der dekontaminierten Lösungen für Aluminium, alle Werte in mg/l

PROBE	50-mm
Op	0,23
2	0,19
5	0,06
8	0,10
13	0,20

Tab. 29: Werte der dekontaminierten Lösungen für Kupfer, alle Werte in mg/l

Probe	10-mm	50-mm
Op	1,0	1,05
2	1,6	
5	1,4	
8	1,5	
12	1,7	

Tab. 30: Werte der dekontaminierten Lösungen für Zink, alle Werte in mg/l

Probe	10-mm
Op	0,9
2	0,4
5	0,2
8	0,3
12	0,3

Tab. 31: Werte der dekontaminierten Lösungen Mangan, alle Werte in mg/l

Auf Analysen der Proben vom 26. Mai wurde verzichtet, da die Ergebnisse der AAS bereits gezeigt haben, dass der Perkolationsversuch im Gelände erfolgreich gewesen ist.

7.5.4. Ionenchromatographie

Mit dem Ionenchromatographen Dionex DX500 wurden die Konzentrationen der Anionen der Grubenwässer analysiert (Tab. 32). Die Nitratkonzentration muss außer Acht gelassen werden, da wie in Kapitel 5.2. beschrieben, die dekontaminierten Lösungen mit 2 ml HNO₃ stabilisiert wurden und somit der Nitratgehalt verfälscht wurde. Die Op neu und die Probe 12 stammen beide aus dem Perkolationsversuch vom 26. Mai 2003. Entscheidend ist, dass sich der Sulfatgehalt in der Originalprobe nicht wesentlich von dem in der Probe 12 unterscheidet. Diese Werte sprechen gegen eine überwiegende Gipsbildung im Adsorbens. Die Sulfat-Ionen bleiben, ebenso wie die Kalzium-Ionen, in Lösung, aus der sie nur dann als Kalziumsulfat bzw. Gips oder Anhydrit in fester Form ausfallen, wenn dessen Konzentration 2000 mg/l überschreitet. Da nur geringe Schwefelsäure-Konzentration gemessen werden, ist dies bei den Grubenwässern nicht der Fall.

Der Anforderungen an die Gewässergütekasse II/III zufolge darf der Sulfatgehalt einen Grenzwert von 250 mg/l nicht überschreiten. Dass die Sulfatgehalte im Verlauf der Perkolationsversuche nicht verringert werden konnten, lässt sich mit Schlussfolgerungen von ROSE S. & ELLIOT W. C. (2000) erklären.

Die Autoren schreiben, dass die Anwendung von Kalk die Fällung von Gips ermöglicht und so die Sulfatkonzentration vermindert. Aber die Erhöhung des pH-Wertes der sauren Grubenwässer kann auch zur Freisetzung von Sulfat, das zuvor an den Eisenhydroxiden, die bei niedrigeren pH-Werten gebildet wurden, adsorbiert worden ist, führen. Die Neutralisation von H_2SO_4 mit CaO , $CaCO_3$ und $Ca(OH)_2$ führt zur 2-3-fachen Desorbierung von Sulfat im Vergleich zu typischen unbehandelten sauren Grubenwässern. Die Anwendung von Kalk als Neutralisator ermöglicht die Fällung verschiedener Metalle, die ebenfalls an den amorphen Eisenhydroxiden adsorbiert werden können. Als Folge dieser Reaktionen können die amorphen Eisenhydroxide weniger Sulfat halten. Die Resultate dieser Studie zeigen, dass die Fällungsprodukte aus gereinigten Grubenwässern eine potentielle Kontaminationsquelle bezüglich des Sulfats darstellen. Zum anderen stellen diese Fällungsprodukte aber potentielle Kontaminationsfallen für verschiedene Metalle dar. Das Verhältnis zwischen Sulfatdesorption und pH-Wert ist linear zwischen pH – Werten von 3–9. Daher sollte der pH-Wert der sauren Grubenwässer nur soweit angehoben werden, dass die verschiedenen Metalle als Hydroxide gefällt und adsorbiert werden können. Meist genügt dafür ein pH-Wert von 5. Erkennbar mehr Sulfat wird bei einem pH-Wert von 7 gelöst als bei 5. Die Sulfatdesorption ist nicht zurückzuführen auf einen Zusammenbruch der amorphen Eisenhydroxide.

Anion	Op neu	Probe 12
Fluorid	0,5	0,2
Chlorid	5,4	5,5
Nitrat	1690	1630
Sulfat	445	429
Phosphat	< 0,2	< 0,2

Tab. 32: Anionenbestimmung der Grubenwässer, alle Wert in mg/l

8. ANALYTIK UND PETROGRAPHIE DES KREIDEKALKS

8.1. Grundlagen der RFA

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) findet u.a. Anwendung zur Untersuchung von Festkörpern (Gesteine, Minerale), Gläsern oder Legierungen (Metallurgie). Sie bietet die Möglichkeit zur schnellen quantitativen Bestimmung von Haupt- und Spurenelementen. Gesteinsproben werden vor der Analyse mit der Achatmühle fein gemahlen und aus dem Gesteinsmehl werden Tabletten (3,2 cm - 5,2 cm Durchmesser) gepresst, an denen alle Elemente bestimmt werden können. Für Elemente hoher Konzentration können auch Schmelzproben aus 1 g Probe und 9 g Spectromelt $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ hergestellt werden.

Die Grundlagen der RFA sind ausführlich in CAMMANN (2001) beschrieben. Die zu untersuchende Probe wird mit Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre (primäre Strahlungsquelle) bestrahlt und zur Eigenstrahlung, hervorgerufen durch die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit den Elektronen der Atomhülle, angeregt. Der Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlen liegt zwischen 0,2 – 2 nm.

Das Anregungsprinzip ist ident mit der Absorptions- und Emissionsspektroskopie. Elektronen der inneren Schalen werden infolge von Energieaufnahme in äußere Schalen angehoben und das Atom befindet sich in einem angeregten Zustand (Photoeffekt). Nach 10^{-8} sec. geht das Ion wieder in den Grundzustand über und sendet dabei Strahlung in Form von Fluoreszenz aus. Zu beachten ist, dass man bei der Röntgenfluoreszenz langwelligere Analysenlinien als Anregungslinien erhält.

Eigenstrahlung besteht aus verschiedenen, von den einzelnen Elementen der Probe erzeugten charakteristischen Wellenlängen. Durch die Bestimmung dieser Wellenlängen lässt sich feststellen, welche Elemente in der Probe vorliegen.

Durch die Bestimmung der Intensität der einzelnen Linien kann ermittelt werden, in welcher Konzentration das jeweilige Element in der Probe vorhanden ist. Die Röntgenfluoreszenz-Analytik ist eine relative Untersuchungsmethode, d.h. um aus der gemessenen Intensität auf die Konzentration des Elementes in der Probe schließen zu können, ist die Aufnahme einer Kalibriergerade notwendig (Standardmaterialien).

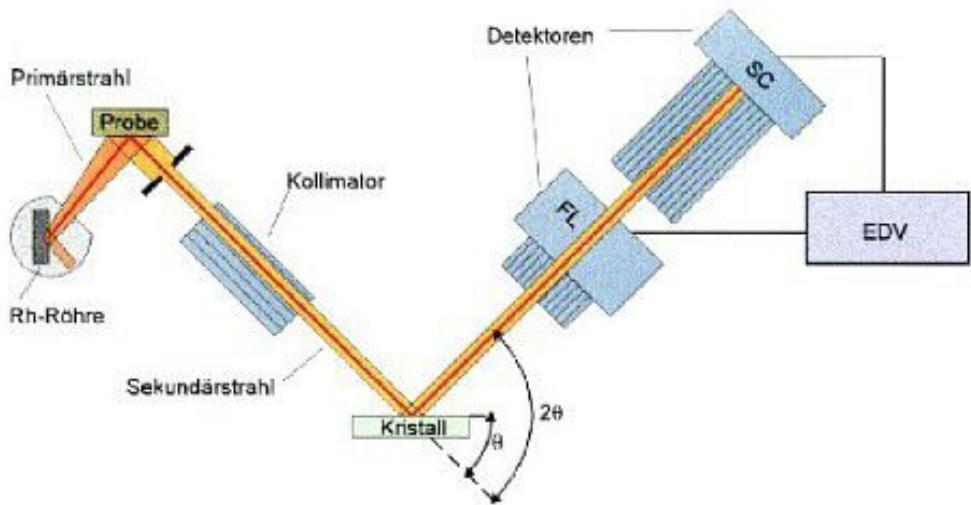


Abb. 41: Strahlengang in der RFA, Bruker axes, S4 Pioneer

Abb. 41 zeigt den Strahlengang in der RFA. Die Kollimatoren dienen dazu, um die Röntgenstrahlen zu bündeln. Der Kristall im Strahlengang hat bekannte Netzebenenabstände und kann gedreht werden. Dadurch können die Wellenlängen über die Bragg'sche Gleichung (Kapitel 8.3.) exakt berechnet werden.

8.2. Grundlagen der REM

Im Vergleich zur Lichtmikroskopie, wo die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes ausgenutzt werden, verwendet man in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) die viel kürzeren Wellenlängen beschleunigter Elektronen als Energiequelle. Die beschleunigten Elektronen bieten ein hohes Auflösungsvermögen (max. 0,1 nm) und man kann selbst Strukturen im Nanometerbereich auflösen. Aufgrund der ausgezeichneten Tiefenschärfe ermöglicht diese Methode die Abbildung dreidimensionaler Strukturen.

Mit dem REM LEO Stereoscan 431 am Institut für Geologie und Paläontologie an der Universität Salzburg (Abb. 43) erzielt man Vergrößerungen bis zu einem Faktor von 100.000. Die Elektronen des abstrahlenden und feingebündelten (primären) Strahls dringen in die Probe ein und treten dort in Wechselwirkung mit den Probenatomen. Die Wechselwirkungen erzeugen eine Vielzahl von Sekundärprodukten, wie Elektronen unterschiedlicher Energie (u.a. sekundäre Elektronen), Röntgenstrahlen, Wärme und Licht (FLEGLER, 1995; Abb. 42). Die sekundären Energieformen werden von einem Detektor gesammelt und ihre Zahlen werden vervielfacht (Photomultiplier). Die erzielten Signalarten können Information über Oberfläche, Struktur und chemische Zusammensetzung der untersuchten Probe liefern.

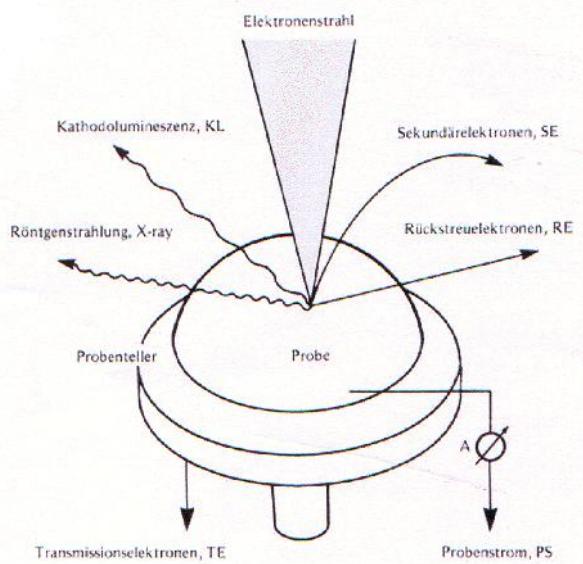


Abb. 42: An der Oberfläche der Probe erzeugte sekundäre Energieformen

Der SE-Detektor (Elektronenfänger) registriert die Sekundärelektronen, die zur Abbildung der Probenoberfläche verwendet werden. FLEGLER (1995) schreibt, dass Sekundärelektronen im gesamten Wechselwirkungsvolumen des Strahls mit der Probe erzeugt werden. Aber im allgemeinen tritt nur 1% aller erzeugten Sekundärelektronen aus und trägt zur Bilderzeugung bei, der Rest wird wegen seiner geringen Energie stark von der Probe absorbiert. Die Absorption und das Austreten von Sekundärelektronen sind die wichtigsten Faktoren, die in der REM dazu beitragen, ein vorwiegend topographisches Bild zu erzeugen. Kleine Erhebungen auf der Probenoberfläche haben eine kürzere Weglänge als flache Bereiche, sodass mehrere Sekundärelektronen austreten können. Solche Bereiche erscheinen im Bild hell.

Mit einem angeschlossenen EDX-Detektor, der energiedispersive Röntgenspektren aufnimmt, ist eine Analyse der Elementzusammensetzung und -verteilung möglich, indem elementspezifische Röntgenstrahlen detektiert werden, anhand deren Energie die betreffenden Elemente identifiziert werden können. Mit der EDX können in einem Spektrum alle in dem untersuchten Bereich auftretenden Elemente bestimmt werden. Ein Spektrum bestehet aus einer Reihe von Peaks auf dem Untergrund (FLEGLER, 1995).

Bei der REM müssen die Proben wasserfrei sein und elektrisch leitend. Eine sehr gute Leitfähigkeit erhält man durch das sogenannte „sputter-coating“ mit Gold (für SE-Detektion) oder durch Bedampfung mit Kohlenstoff (für EDX-Detektion).

Die Proben dürfen im Hochvakuum und unter Elektronenbeschuss weder Gase freigeben noch dürfen sie ihre Form verändern. Ihre Oberfläche sollte unbeschädigt und frei von störenden Auflagerungen (z.B. Staub) sein.



Abb. 43: LEO REM, am Institut für Geologie und Paläontologie an der Nawi Salzburg

8.3. Grundlagen der Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie gibt Auskunft über den kristallinen Aufbau der Bestandteile einer Probe. Sie ist zudem ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Mineralanalyse an kristallinen pulverisierten Substanzen für die Identifikation einer unbekannten Probe (z.B. ein Mineral oder Mineralgemisch).

Jede kristalline Substanz besitzt ihr eigenes, spezifisches Beugungsmuster. Die Abstände der Netzebenen (d-Werte) und deren Orientierung zueinander definieren eine kristalline Substanz hinsichtlich ihres Gitteraufbaus und ihrer Symmetrie. Daraus folgt, dass jede Phase durch die Kenntnis ihrer d-Werte eindeutig bestimmbar ist.

Die physikalische Grundlage der Analyse bietet der Zusammenhang von Netzebenenabstand d , eingestrahlter Röntgenwellenlänge λ (Lambda), einem ganzzahligen Vielfachen n (Häufigkeit der Überlagerungen) und Beobachtungswinkel θ (theta). Der Zusammenhang formuliert die Bragg'sche Gleichung:

$$n * \lambda = 2d * \sin \theta$$

Die Verwendung einer exakt definierten Röntgenstrahlung und die Variation des Beugungswinkels bietet die Möglichkeit zur Bestimmung des Netzebenenabstandes d .

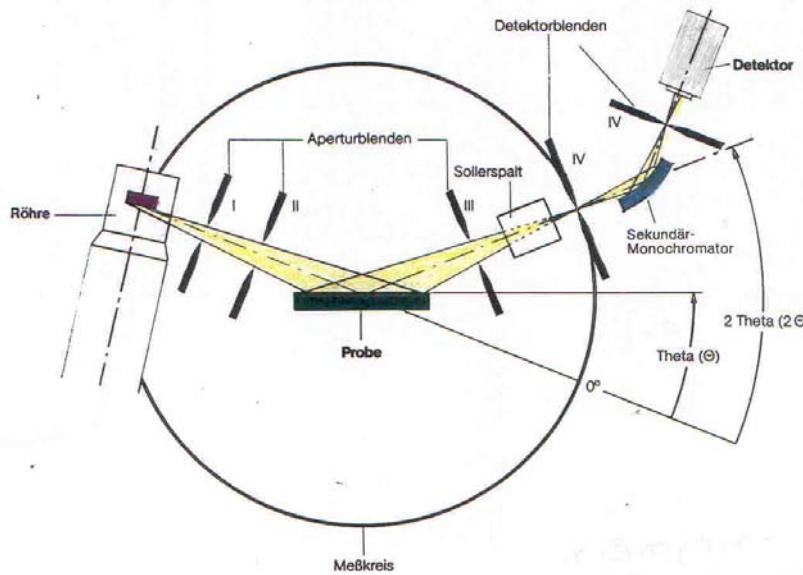


Abb. 44: Messkreis des Röntgendiffraktometers

Das heute am weitesten verbreitete Pulver-Diffraktometer ist das Bragg-Brentano-Diffraktometer (ALLMANN, 1994). Darin wird eine ebene Probe mit einem divergierenden Strahlenbündel im Rückstrahlverfahren beleuchtet. Weil sich die Probe nicht der Krümmung des Fokussierungskreises anpasst, sondern tangential an diesen anliegt, nennt man das Verfahren parafokussierend (ALLMANN, 1994). Beim Siemens D500 am Institut für Mineralogie an der NAWI Salzburg ist die Röntgenröhre unbeweglich (Abb. 44). Der Detektor (Szintillationszähler) bewegt sich auf einem Kreis um die im Mittelpunkt befindliche Probe in der vom Bragg'schen Gesetz geforderten Geometrie. Der Detektor bewegt sich doppelt so schnell wie die Probe, um den Fokussierungskreis einhalten zu können. Das Kristallpulver, welches ja aus einer großen Anzahl kleinsten Kristalle in beliebiger Orientierung besteht, wird im Röntgenstrahl gedreht (zur Erhöhung der Statistik). Vom Detektor reflektierte Strahlung wird in digitale Signale umgewandelt und an einen Schreiber, Computer etc. weitergeleitet.

Man erhält ein Diagramm, das sogenannte Diffraktogramm, bei dem die Intensität der gebeugten Strahlung gegen den Beugungswinkel aufgetragen ist (Intensitäten werden bezogen auf den stärksten Peak = 100% ausgedruckt).

Jeder Reflex (Peak) entspricht einer Netzebene und aus der Position eines Peaks kann der entsprechende d -Wert dieser Netzebene direkt errechnet werden.

Man erhält auch Informationen über die Kristallinität eines Minerals (aus der Reflexform + Peak-Breite) oder über die Anteile verschiedener Minerale (quantitative Analyse) eines

Gesteinspulvers (aus der Intensität bzw. Peakintegral mittels Standards oder Rietveld-Analyse).

8.4. Analysenergebnisse des Kreidekalks und der Adsorbentien

Mit der RFA und REM wurden sowohl der reine Kreidekalk, die reine Quarz- und Glaswolle als auch der kontaminierte Kreidekalk, die kontaminierten Quarz- und Glaswolle analysiert. Zusätzlich wurden mit dem REM von allen diesen Materialien energiedispersive Röntgenspektren aufgenommen. Die Röntgendiffraktometrie wurden angewendet, um den Kreidekalk besser charakterisieren zu können. Zusätzlich wurde Polierrot und Haldenmaterial analysiert. Es wurde zusätzlich versucht die Hydroxide, die sich an der Quarz- bzw. Glaswolle adsorbiert haben, zu charakterisiert.

8.4.1. RFA

Die vollständigen Analysen des Kreidekalks und der Adsorbentien sind im Anhang zu finden (Tab. 42 – 52 im Anhang). Die Tabelle 33 zeigt einen Vergleich des reinen Kreidekalks und des kontaminierten Kreidekalks, jeweils aus der zweiten Füllung, aber aus unterschiedlichen Perkolationsversuchen.

Oxide	rein	kontaminiert 16.04.03	kontaminiert 30.04.03	kontaminiert 26.05.03
Al₂O₃	1,90%	2,55%	2,53%	2,84%
MnO	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
Fe₂O₃	0,69%	0,82%	0,63%	0,75%
Element	rein	kontaminiert 16.04.03	kontaminiert 30.04.03	kontaminiert 26.05.03
Co	5 ppm	5 ppm	7 ppm	3 ppm
Cr	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Cu	36 ppm	36 ppm	32 ppm	36 ppm
Ni	18 ppm	15 ppm	17 ppm	18 ppm
Pb	3 ppm	1 ppm	1 ppm	8 ppm
Zn	35 ppm	74 ppm	84 ppm	129 ppm

Tab. 33: Auszug aus der Elementanalyse der Kreide mit RFA

Oxide	Quarzwolle rein	Quarzwolle kontaminiert (2)	Quarzwolle kontaminiert (3)
Al_2O_3	4,85%	5,79%	5,60%
Fe_2O_3	0,14%	2,26%	0,99%
MnO	0,01%	0,02%	0,01%
Elemente	Quarzwolle rein	Quarzwolle kontaminiert (2)	Quarzwolle kontaminiert (3)
Co	n. n.	6 ppm	2 ppm
Cr	32 ppm	16 ppm	17 ppm
Cu	9 ppm	74 ppm	46 ppm
Ni	n. n.	6 ppm	4 ppm
Pb	8 ppm	19 ppm	14 ppm
Zn	13 ppm	491 ppm	329 ppm

Tab. 34: Analyse der reinen Quarzwolle und der kontaminierten Quarzwolle der Füllungen 2 und 3

Oxide	Glaswolle rein	Glaswolle kontaminiert (2)	Glaswolle kontaminiert (3)	Glaswolle kontaminiert (4)
Al_2O_3	2,42%	6,85%	6,63%	6,95%
Fe_2O_3	0,24%	11,55%	2,91%	4,43%
MnO	0,42%	0,22%	0,35%	0,29%
Elemente	Glaswolle rein	Glaswolle kontaminiert (2)	Glaswolle kontaminiert (3)	Glaswolle kontaminiert (4)
Co	6 ppm	8 ppm	10 ppm	6 ppm
Cr	55 ppm	25 ppm	29 ppm	26 ppm
Cu	19 ppm	191 ppm	125 ppm	250 ppm
Ni	3 ppm	16 ppm	9 ppm	11 ppm
Pb	254 ppm	178 ppm	240 ppm	185 ppm
Zn	36 ppm	833 ppm	586 ppm	1157 ppm

Tab. 35: Analyse der reinen Glaswolle und der kontaminierten Quarzwolle der Füllungen 2, 3 und 4

Die Ergebnisse sind in der Hinsicht sehr wichtig, da sie erkennen lassen, dass der Kreidekalk ausschließlich zur Neutralisation gebraucht wird und nur untergeordnet Metalle adsorbiert werden und somit nicht als Sondermüll entsorgt werden muss. Der Großteil der Metalle scheidet sich an den Adsorbentien ab und diese müssen als Sondermüll entsorgt werden. Zudem ist zu berücksichtigen (Tab. 34 und 35), dass v.a. die Glaswolle (bzw. Tellwolle) im unbenutzten Zustand bereits hohe Gehalte an den aus den Grubenwässern zu entfernenden Metallen enthält und diese infolge der Perkolationsversuchen auch aus der Glaswolle herausgelöst werden können (u.a. Blei, Chrom und Mangan). Auch die Nirosta-Schrauben können den Nickel- und Chromgehalt der dekontaminierten Grubenwässer beeinflussen. V.a.

Nickel zeigt eine Erhöhung in den dekontaminierten Grubenwässern im Vergleich zu den Originalwässern wobei die Gehalte nur knapp unter dem geforderten Grenzwert liegen.

Element	Op vom 16.04.2003	Op vom 26.05.2003	Probe 12 vom 26.05.2003	Adsorption Quarzwolle	Adsorption Glaswolle	Adsorption Kreide
Al	15,00 mg/l	27,00 mg/l	3,63 mg/l	9 mg/l	70 mg/l	3 mg/l
Co	0,050 mg/l	0,078 mg/l	0,068 mg/l	7 ppm	6 ppm	2 ppm
Cr	0,003 mg/l	0,004 mg/l	0,006 mg/l	mobilisiert	mobilisiert	n. n.
Cu	0,290 mg/l	0,440 mg/l	0,097 mg/l	102 ppm	508 ppm	mobilisiert
Fe	21,30 mg/l	41,60 mg/l	3,35 mg/l	21 mg/l	127 mg/l	mobilisiert
Mn	1,070 mg/l	1,774 mg/l	1,433 mg/l	n. n.	mobilisiert	n. n.
Ni	0,023 mg/l	0,036 mg/l	0,031 mg/l	10 ppm	26 ppm	mobilisiert
Pb	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l	< 0,05 mg/l	17 ppm	mobilisiert	mobilisiert
Zn	4,87 mg/l	8,49 mg/l	5,86 mg/l	793 ppm	2467 ppm	49 ppm

Tab. 36: Vergleich des Absorptionsvermögens der Adsorbentien und des Kreidekalks

Wie aus Tabelle 36 hervorgeht, zeigt die Quarz- bzw. die Glaswolle großes Adsorptionsvermögen bezüglich der Elemente Aluminium, Eisen, Kupfer und Zink. Trotz des Mobilisierens weniger Metalle, durch Desorption von der Oberfläche der Adsorbentien bzw. des Kreidekalks, liegen die Konzentrationen dieser Metalle in den dekontaminierten Lösungen unter dem geforderten Grenzwerten. Obwohl Zink an der Kreidekalkoberfläche und an der Quarz- bzw. Glaswolle adsorbiert wird, erhöhen sich die Konzentrationen im Laufe der Perkolationsversuche in den dekontaminierten Wässern. Entweder Zink kann nicht mehr in die Hydroxo-Verbindungen eingebaut werden oder es wird nicht mehr als Hydrozinkit adsorbiert.

8.4.2. REM

Im Anhang sind in der REM-Galerie SE-Aufnahmen von frischem und kontaminiertem Kreidekalk, sowie von Quarz- und Glaswolle im reinen und im kontaminierten Zustand zu finden (Abb. 46-53 im Anhang). Die Untersuchungen mit dem SE-Detektor veranschaulichen sehr gut, dass sich die Hydroxide als Krusten an der Oberfläche des Kreidekalks und der Adsorbentien ablagern. Die Quarzwolle ist auf den REM-Aufnahmen wesentlich verfilzter und die Hydroxo-Verbindungen und Hydroxide können in dichteren Paketen adsorbiert werden. Zudem geben sie einen kleinen Einblick in den Fossilbestand des Kreidekalks. Die Oberfläche des frischen Kreidekalks zeigt ganze Fossilien aber auch Fossilbruchstücke, die bei der kontaminierten Oberfläche nicht mehr erkennbar sind, weil diese im Ganzen von einer Kruste (Risse haben sich gebildet) überzogen ist.

Die qualitativen Analysen, die mit dem EDX-Detektor vorgenommen wurden, haben folgende Ergebnisse geliefert (Abb. 62-72 im Anhang). Der frische Kreidekalk setzt sich aus den Elementen Ca, Mg, Al, Si und O zusammen. Der Kohlenstoff-Peak setzt sich bei allen Aufnahmen aus der Bedampfung mit Kohlenstoff und aus dem natürlichen C-Peak des Kreidekalks zusammen. Ein kontaminiertes Kreidekalkkorn aus der ersten Füllung vom 16. April 2003 weist folgende Elemente auf: Ca, K, Mg, Al, Si, Fe, S und O (gemessen wurde einmal punktuell und einmal flächenhaft). Ein Analyse eines kontaminierten Kreidekalkkorns aus der zweiten Füllung vom 26. Mai 2003 ergibt dieselben Ergebnisse, nur zu dem Unterschied, dass die Fe-, Al- und Si-Peaks wesentlich niedriger sind. Die kontaminierte Quarzwolle aus der zweiten Füllung vom 30. April 2003 besteht aus den Elementen Ca, Fe, Na, Mg, Al, Si, S, O und K (gemessen wurde einmal punktuell und einmal flächenhaft). Die kontaminierte Glaswolle aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 26. Mai 2003 besteht aus den Elementen Ca, Mg, Na, Al, Si, O und K (gemessen wurde einmal punktuell und einmal flächenhaft). Die reine Quarzwolle und die reine Glaswolle bestehen aus den Elementen Ca, Fe, Mg, Al, Si, S, O und K.

8.4.3. Röntgendiffraktometrie

Mit dem Siemens D500 am Institut für Mineralogie an der Universität Salzburg wurde einerseits der frische Kreidekalk analysiert (Tab. 53 und 54 sowie Abb. 54-57 im Anhang), aber auch bei den Perkolationsversuchen vor Ort gefundenes Polierrot sowie Haldenmaterial (Tab. 57 und 58 sowie Abb. 60 und 61 im Anhang). Die kontaminierte Quarz- und Glaswolle wurde mittels Siliziumträger analysiert (Tab. 55 und 56 sowie Abb. 58 und 59 im Anhang). Ausgewertet wurden die Diffraktogramme, die im Anhang zu finden sind, mit dem Computerprogramm EVA Diffrac Plus Release 2000.

Die Analyse des Kreidekalks zeigt, dass dieser aus mehreren Mineralphasen zusammengesetzt ist. Um auch die in geringen Mengen vorhandenen Phasen erkennen zu können, wurde die Kreide in 4%-iger Monochloressigsäure aufgelöst und der Rückstand wurde erneut mit Röntgenbeugung analysiert. Der Kreidekalk aus Söhlde besteht nicht aus reinem CaCO_3 , sondern enthält zudem noch Quarz, Montmorillonit bzw. Kaolinit, Feldspat (ev. Mikroklin), Illit, Amphibol (ev. Edenit) und Goethit.

Reine Quarz- und Glaswolle sind röntgenamorph und wurden somit nicht analysiert. Die Auswertung der kontaminierten Quarzwolle bzw. Glaswolle ist nicht einfach gewesen aufgrund des hohen Untergrundes. Im Wesentlichen fallen bei der Auswertung der kontaminierten Glaswolle als Mineralphasen Lepidokrokit, Calcium-Eisensulfat-Hydroxid-

Hydrat und Eisensulfat-Hydroxid und entgegen aller Erwartungen auch Gips an und die Auswertung der Quarzwolle hat Calcit und Quarz (aufgrund von Kreidestaub in der Wolle) und Lepidokrokit und Verunreinigungen von Glimmern ergeben.

Das Polierrot setzt sich zum größten Teil aus Quarz, Hämatit und Herzynit zusammen. Das Haldenmaterial besteht aus Quarz, Goethit, Anhydrit und Fe-reicher Sepiolith und zusätzliche Phasen von Feldspat und Glimmer, auch die Beimengung von Kaolinit ist möglich.

8.5. Siebanalyse

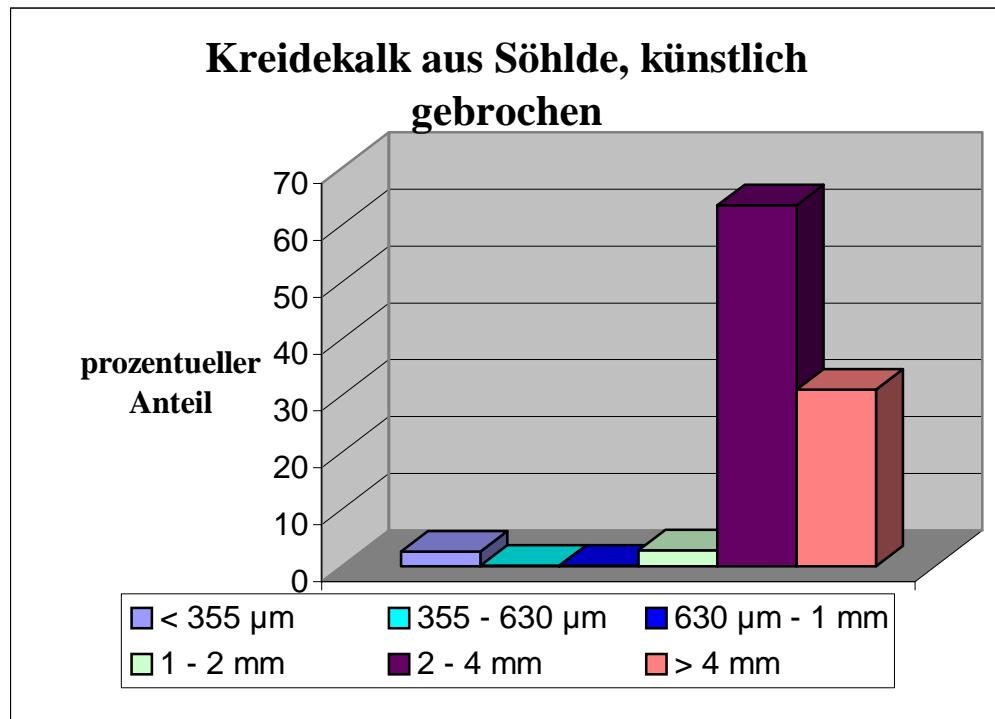
Mittels Siebung erreicht man die Aufteilung eines Kornkollektivs in Kornklassen bzw. -fraktionen. Die Siebanalyse dient der Feststellung einer Korngrößen-Häufigkeitsverteilung.

In einer Siebmaschine vom Typ Retsch AS 200 digit bewegen sich mehrere übereinander gestellte Siebe, wobei die Maschenweiten der verwendeten Siebe (4 mm, 2 mm, 1 mm, 630 μm , 355 μm) von oben nach unten abnehmen. Ganz unten im Siebturm befindet sich ein Auffanggefäß für den Durchgang durch das feinste Sieb und oben schließt man mit einem Deckel ab.

Der Siebvorgang verläuft niemals quantitativ, d.h. das Verhältnis der abgesiebten zur vorhandenen Feinkornmenge ist immer kleiner als 1. Eingewogen wurden 1720,66 g und abgesiebt wurden 1720,12 g, das bedeutet einen Verlust von 0,54 g. Gesiebt wurde im trockenen Zustand in fünf Durchgängen zu jeweils etwa 300 g Probenmenge. Die Amplitude wurde auf 30 eingestellt und die Siebdauer betrug 10 Minuten.

8.5.1. Ergebnisse der Siebanalyse

Die Abbildung 45 und die Tabelle 37 zeigen die Ergebnisse der Siebanalyse. Mengenmäßig am häufigsten sind Korngrößen zwischen 2 bis 4 mm und größer 4 mm vertreten. Der Anteil der Feinstfraktion ($< 355 \mu\text{m}$) liegt bei der untersuchten Probe bei 2,57 % und ist prinzipiell nachteilig, da bei den Perkolationsversuchen der feine Kreidestaub als Suspension abfließt und sich bereits an diesen feinen Kreidestaub Metalle adsorbieren können.

**Abb. 45:** Mengenverteilung aus der Siebanalyse des Söhlde-Kreidekalks

Sieve fraction	Weighted amount [g]	Percent [%]
< 355 µm	44,22	2,57
355 - 630 µm	0,81	0,05
630 µm - 1 mm	0,72	0,04
1 mm - 2 mm	47,92	2,79
2 mm - 4 mm	1091,79	63,47
> 4 mm	534,66	31,08

Tab. 37: Gewichtsverteilung der Siebfraktionen des Söhlde-Kreidekalks

9. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Das Konzept zur Reinigung saurer und kontaminiert Grubenwässer, das in der vorliegenden Diplomarbeit ausgearbeitet wurde, bietet einen möglichen Lösungsansatz. Die Vorteile des Konzepts liegen vor allem bei der sehr einfach aufgebauten (Equipment besteht nur aus Plexiglasturm, Stromaggregat und Tauchpumpe), sowie raumsparenden und kostengünstigen Versuchsanordnung (eine Tonne Kreidekalk kostet €15,-- und 15 kg Glaswolle €56,--). Die Nachteile des Konzepts liegen beim limitierenden Zeitfaktor, da sich die Perkolationsversuche nur auf einen Zeitraum von sechs Stunden beschränken und in dieser Zeitspanne etwa 200 – 300 Liter an Grubenwässern umgesetzt werden können. Ein weiterer limitierender Faktor betrifft die neutralisierende Wirkung des eingesetzten Kreidekalks. Mit etwa 10 kg Kreidekalk können dem Langzeitversuch im Labor zufolge maximal 2300 Liter Grubenwässer neutralisiert und dekontaminiert werden. Für ein reales und wirtschaftliches System sind diese Durchsätze zu gering. Als Versuchsanordnung ist es wahrscheinlich effizienter, ein Becken oder eine schwach geneigte Rinne mit mehreren voneinander getrennten Füllungen Kreidekalk zu installieren, um eine größere Oberfläche erzeugen zu können. Dabei können die sauren und kontaminierten Grubenwässer längere Zeit in dem Becken oder der Rinne verweilen und die Metalle können sich nach pH-Wert Verschiebung an einem Adsorbens abscheiden. In Bodenmais sind die Grubenwässer zu einer Ringleitung zusammengefasst und nur über einen schmalen Schacht zugänglich. Das geringe Platzangebot hat daher die Perkolationsversuche auf den Plexiglasturm beschränkt. Diese Diplomarbeit zeigt gute Ansätze, die ausgebaut werden sollten. Sie sollen aber nicht als endgültig und völlig ausgereift betrachtet werden, dazu wären weitere Untersuchungen und ein größerer Einsatz von Geldmitteln notwendig. Das größte Problem bei allen Versuchen im Gelände und im Labor, die einen höheren Aufwand bereiten, ist das zur Verfügung stehende Budget. In den meisten Fällen reicht es nicht aus, um die gewünschten und auch notwendigen Untersuchungen durchführen zu können. So ist das auch der Fall bei meinen Arbeiten in Bodenmais. Wie in der Arbeit beschrieben, konnten als Material für die Perkolationsversuche nur der Kreidekalk und als Adsorbentien Quarz- und Glaswolle erprobt werden. Aus Voruntersuchungen, die Univ. Prof. Dr. Paul Ney durchgeführt hat, hat sich die Auswahl eines optimalen Neutralisierungsmittels auf den Kreidekalkstein aus Söhlde in Niedersachsen beschränkt. Als Auswahlkriterien galten eine niedrige Rohdichte, die zugleich eine hohe Porosität bedeutet, und ein möglichst geringer Abrieb der Körnung. Die Schreibkreide von Söhlde hat sich aus diesen Voruntersuchungen mit einer Rohdichte von 1,8 g/cm³ und einer

Porosität von rund 36 Vol-% als optimal erwiesen. Im Falle von sehr hohen Eisen- aber auch Aluminiumkonzentrationen könnte die aktive Oberfläche des Kreidekalks infolge der Adsorption blockiert werden und damit keine weitere Neutralisation mehr stattfinden. Die Kapazität des Kreidekalks wäre somit frühzeitig erschöpft. Die sauren und kontaminierten Grubenwässer würden ohne weitere Reaktion mit dem Kreidekalk durch den Plexiglasturm fließen. Um die Oberfläche in den einzelnen Füllungen erhöhen zu können, wurden bei den Perkolationsversuchen Quarz- und Glaswolle eingesetzt. Beide Materialien können große Mengen an den in den Grubenwässern vorliegenden Metallen in Form von Hydroxiden oder Hydroxoverbindungen adsorbieren. Die erste Füllung des Plexiglasturmes wird nicht mit Quarz- bzw. Glaswolle bedeckt, da eine Hydroxidfällung an diesen Materialien erst infolge der Neutralisation durch den Kreidekalk erfolgt. Die Quarzwolle ist aus Kostengründen (1kg kostet €302,30) nicht wirtschaftlich genug.

Im Laufe der Untersuchung haben sich die Durchflussmenge und die eingesetzte Kreidemenge als entscheidende Parameter herauskristallisiert. Die natürliche Schüttung der Grubenwässer beträgt 1,5 Liter pro Sekunde. Mit einer Klemme wurde die Schüttung drastisch reduziert. Erst bei einer Durchflussrate von etwa einem Liter in 100 Sekunden wurde eine ausreichende Verweil- und Reaktionszeit der Grubenwässer mit dem Kreidekalk erreicht. Der pH-Wert konnte über einen Zeitraum von sechs Stunden von 2,65 auf 6,5 bzw. von 2,9 auf 7,3 erhöht werden.

Für die Analyse der nach dem Perkolationsversuch dekontaminierten Lösungen wurden ein ICP-OES, ein AAS und ein Einstrahlphotometer eingesetzt. Für die Anionenanalytik wurde die Ionenchromatographie verwendet. Die Analyse der originalen Grubenwässer hat ergeben, dass die Elemente Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel und Zink, aber auch der Sulfatgehalt über den geforderten Grenzwerten für die Gewässergütekasse II/III bzw. Abwässer, die in Deutschland gültig sind, liegen. Im Zuge der Perkolationsversuche ist es gelungen die Konzentrationen dieser Elemente durch Verschiebung des pH – Wertes (6,9 – 7,2) durch Adsorption an der Quarz- bzw. Glaswolle um beachtliche Beträge zu verringern. Leider und zu meiner Enttäuschung zeigen die Analysen der dekontaminierten Grubenwässer, dass diese Elemente die geforderten Grenzwerte jedoch nicht unterschreiten (Tab. 38).

Element	Originalprobe vom 26.05.2003	Probe 1	Probe 5	Probe 12	Grenzwert
Al	27,00	5,89	3,22	3,63	< 3
Cu	0,440	0,078	0,064	0,097	< 0,05
Fe	41,60	9,62	4,42	3,35	<2
Zn	8,49	3,53	4,66	5,68	< 1,5
Sulfat	445			429	< 250

Tab. 38: Elementkonzentrationen in der Originalprobe und in den dekontaminierten Proben, alle Werte in mg/l

Infolge der Analysen ist aufgefallen, dass je nach Jahreszeit und Witterungsverhältnissen die Konzentrationen der einzelnen vorkommenden Elemente zwischen zwei Entnahmeterminen schwanken.

Um die Grubenwässer noch effizienter reinigen zu können, müssten noch weitere Materialien erprobt werden und auch die Versuchsanordnung müsste zusätzlich optimiert werden. Wie bereits erwähnt können zusätzlich mit Einschränkungen auch Branntkalk, Zeolithe und Kalkmilch als Neutralisatoren und Absorber zum Einsatz kommen. Für die noch sehr hohen Gehalte an Zink besteht die Möglichkeit eine Sperre für Zink einzubauen und möglicherweise eignet sich hierfür ein geeigneter Rohphosphorit, also ein Phosphat-Ionen - abgebender Feststoff, weil alle Zinkphosphate unlöslich sind. FISCHWASSER & SCHILLING (1992) nennen einige Nachreinigungsverfahren, die in der Abwasserbehandlung zum Einsatz kommen: u.a. Selektivionenaustausch (Carbonsäure- und Chelataustauscher), Biosorption (Anlagerung von Schwermetallen an aktiver oder nicht aktiver Biomasse), Anaerobprozesse (z. B. METEX – Verfahren – Schwermetallanlagerung an anaeroben Bioschlamm) oder Einsatz von Stoffgemischen wie Kalk, Kreide, Bentonite u.a. in Verbindung mit Eisensalzen zur Erzielung komplexer Wirkungen bei der Restmetalleliminierung – Dekomplexierung, Flockung, Fällung, Adsorption). Die noch zu hohen Sulfatgehalte der dekontaminierten Wässer könnten mehreren Autoren zufolge (z. B. KELLER, H.G., MEHLMANN, M. & PESCHEN, H., 1984), durch Zugabe von Kalziumaluminaten oder Kalkhydrat gesenkt werden.

Bei den Analysen des kontaminierten Kreidekalks und der kontaminierten Adsorbentien mit der RFA wurde ersichtlich, dass sich der Großteil der Metalle an der Quarz- bzw. Glaswolle adsorbiert und nur geringe Beträge an der Oberfläche des Kreidekalks aufgenommen werden. Die Adsorbentien müssen daher auf jeden Fall als Sondermüll entsorgt werden im Gegensatz zum Kreidekalk.

Nachdem das Problem saurer Grubenwässer ein weltweites ist, sollte unbedingt an diesen Ergebnissen weitergearbeitet werden.

10. DANK

Ich möchte mich bei folgenden Personen sehr herzlich bedanken, weil sie auf verschiedene Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt:

- ❖ Univ.-Prof. Dr. Wolfgang Riepe für die kompetente Betreuung, für seine Diskussionsbereitschaft und der Ermöglichung der Analyse des Quecksilbers in den Grubenwässern am ISAS in Dortmund.
- ❖ Mag. Ferdinand Hosner für die angenehme Zusammenarbeit und die Unterstützung im Labor während unzähliger Stunden, sowie für die Begleitung nach Bodenmais. Ohne ihn wären viele labortechnische Untersuchungen nicht möglich gewesen.
- ❖ Univ.-Prof. Dr. Paul Ney für die Preisgabe seines umfangreichen Wissens nicht nur bezüglich der Arbeiten in Bodenmais, für die er Vorreiter ist, sondern dem steten Interesse am Fortgang meiner Arbeit.
- ❖ Univ.-Prof. Dr. Edgar Dachs für die Möglichkeit ein für mich als Geologin spannendes Thema zu bearbeiten und für die organisatorischen Hilfestellungen.
- ❖ Mag. Franz Bernhard vom Institut für Technische Geologie und Angewandte Mineralogie an der TU Graz für die Wasseranalytik mit ICP-OES.
- ❖ Ao. Univ.-Prof. Dr. Thomas Peer vom Institut für Botanik an der Nawi Salzburg für die zur Verfügungstellung und Hilfestellung am AAS.
- ❖ Herrn Mag. Dr. Alexander Hubmer vom Institut für Physik und Biophysik an der Nawi Salzburg für die Bereitstellung der Tauchpumpe, des Stromaggregats und zusätzlichem notwendigem Equipment.
- ❖ Mag. Dr. Gertrude Friedl für die Aufnahmen mit dem REM, die guten Gespräche, Aufmunterungen und die Fahrt nach Bodenmais.
- ❖ Dr. Anna Bieniok für die Messungen mit dem Röntgendiffraktometer und Fragen im Labor sowie
- ❖ Univ.-Prof. Dr. Elisabeth Kirchner für die Hilfe bei der Auswertung der Röntgen-Diagramme.
- ❖ Univ.-Prof. Dr. Friedrich Finger für die Messung und Auswertung meiner Probe mit der RFA.
- ❖ Meinen Studienkolleginnen und –kollegen für die langjährige Zusammenarbeit und ihrer steten Hilfsbereitschaft.

- ❖ Den drei guten Feen aus dem Sekretariat – Mag. Gudrun Riegler, Dr. Waltraud Winkler und Susanne Ebner.
- ❖ Robert Scharfetter für den Bau meines zentralen Versuchselementes – dem Plexiglasturm
- ❖ Meinen Eltern, meinem Bruder Christian, meiner Schwägerin Marie und meinem Freund Andreas dafür, dass sie mir in guten und schlechten Zeiten immer zur Seite gestanden sind.

11. VERZEICHNISSE

11.1. Abkürzungen und Begriffe

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Ag	Silber
Al	Aluminium
Ba	Barium
Be	Beryllium
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
EDX	Energie-Dispersive-Röntgenfluoreszenz
E_h	Redoxpotential einer Lösung (mV)
Fe	Eisen
Gew.%	Gewichtsprozent
g	Gramm
Hg	Quecksilber
ICP	(inductively coupled plasma) induktiv gekoppeltes Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
K	Kalium
l	Liter
μl	Mikroliter, $1 \cdot 10^{-3}$ l
μg	Mikrogramm, $1 \cdot 10^{-3}$ g
Li	Lithium
Ma	Millionen Jahre
mbar	Millibar
mg	Milligramm
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Na	Natrium
Ni	Nickel

pH	negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration an Hydronium (H_3O^+) Protonen (H^+) in Flüssigkeiten
Pb	Blei
ppm	ein Teil in 10^6 (parts per million), z.B. mg/kg, mg/l
ppb	ein Teil in 10^9 (parts per billion), z.B. $\mu\text{g}/\text{kg}$, $\mu\text{g}/\text{l}$
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
S	Schwefel
Sc	Scandium
Si	Silicium
Ti	Titan
Tl	Thallium
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
Y	Yttrium
Yb	Ytterbium
Zn	Zink
Zr	Zirkonium

11.2. Literatur

Fachliteratur:

ALLMANN, R. (1994): Röntgenpulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung. 228 S. – Köln: Verlag Sven von Loga.

BALKENHOL, R. K. (2000): Experimentelle Untersuchungen und Modellierungen von Folgereaktionen der Pyritverwitterung in Braunkohletagebau-Haldensedimenten. 135 S. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Georg-August-Universität zu Göttingen.

EIBERWEISER, M. (1995): Untersuchung zur Schwermetall-Tiefenverteilung in Böden und periglazialen Deckschichten des ostbayerischen Kristallins und seiner Randgebiete. 340 S. Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen Fakultät III (Geschichte, Gesellschaft, Geographie) der Universität Regensburg.

FLEGLER, ST. L., HECKMAN, J. W. & KLOMPARENS K. L. (1995): Elektronenmikroskopie: Grundlagen – Methoden – Anwendungen. 279 S. - Heidelberg, Berlin, Oxford: Spektrum Akademischer Verlag GmbH.

FÖSTER, H. (1988): Bodenkundliche und hydrologisch-hydrochemische Untersuchungen in ausgewählten Hochlagengebieten des inneren Bayerischen Waldes. 265 S. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Forstwissenschaftlichen Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität in München.

FREUDENBERGER, W. & SCHWERD, K. (1996): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern. 329 S., 67. Abb., 21. Tab., 8 Beilagen. – München: Bayerisches Geologisches Landesamt.

HALLER, R. (1993): Der Silberberg in Bodenmais Bayerischer Wald. 19 S. – Grafenau: Morsak Verlag.

HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. 441 S., 114 Abb., 46 Tab., 5., überarb. und erw. Aufl. – Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.

KOWALEWSKI, J. B. (1996): Prüfwerte- Eingriffswerte- Sanierungszielwerte: eine Zusammenstellung für die Altlasten-Praxis; Tabellenwerk. 381 S. - Berlin: Ernst & Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH.

LATSCHA, H. P. & KLEIN H. A. (1995): Analytische Chemie: Chemie – Basiswissen III. 476 S., 151 Abb., 35 Tab., 3. völlig neu bearb. Aufl. – Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hong Kong, Barcelona, Budapest: Springer Verlag.

MACHELEY-NAGEL: Analysen von Trink-, Oberflächen-, Grund-, Brauch- und Abwasser mit dem Digitalfilterphotometer NANOCOLOR 100 D. - Macherey –Nagel GmbH & Co. KG, Düren.

NEY, P. (2000): Skriptum zur Vorlesung Umweltgeochemie (Geochemie der Mineral-Wasser-Grenzfläche). 203 S. – Salzburg: Institut für Mineralogie der Universität Salzburg.

- OBERMÜLLER, T. (1993): Der Silberberg bei Bodenmais/Bayer. Wald: Ein Beitrag zur Bergbaugeschichte und Mineralogie. - Aufschluss, Sonderband 44, S. 201-224.
- PFAFFL, F. (1979): Die Mineralien des Bayerischen Waldes. 38 S., 2. erw. Aufl. - Zwiesel: Dötsch.
- PFEUFER, J. (1976): Das Schwefelerzvorkommen am Silberberg bei Bodenmais (Bayerischer Wald). Mit einem Beitrag zu den Ursachen der Gebirgsbildung. 24 S.
- PLESSOW, A. & HEINRICHS, H. (2000): Einfluss der Pyritoxidation auf das Lösungsverhalten von Spurenelementen in Sicker-, Poren- und Grundwässern einer Abraumhalde (Zwenkau/Sachsen). – in: WIPPERMANN, T.: Bergbau und Umwelt: langfristige geochemische Einflüsse. S. 41 – 55. - Berlin [u.a.]: Springer.
- SCHWEDT, G. (1996): Taschenatlas der Umweltchemie. 248 S. – Stuttgart: Thieme Verlag.
- SCHWEDT, G. & SCHNEPEL, F. M. (1981): Analytisch-chemisches Umweltpraktikum: Anleitungen zur Untersuchung von Luft, Wasser und Boden. - 136 S. Stuttgart: Thieme Verlag.
- SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und in die Chemie natürlicher Wässer. - 498 S., 3., vollst. überarb. und erw. Aufl., – Stuttgart: Teubner; Zürich: Verl. der Fachvereine.

Korrespondenz:

Ingenieurbüro für Umwelttechnik und Analytik: Untersuchungsbericht vom 18.10.1990, 18 S., 2 Ktn.

NEY, P.: Stellungnahme zur Akte „Bodenmais/Rothbach“, vom 09.06.1986, 12 Seiten.

NEY, P.: Bericht an Dr. P. Ambatiello: Abschätzung der aus der Lagerstätte Bodenmais und ihrer Umgebung in den Stollenbach (am Ende der Abraumhalde) gelangenden Mengen an Schwermetallen, vom 22.08.1988.

NEY, P.: Überlegungen zu dem Projekt „Versuche zur wirksamen, kostengünstigen Entfernung bzw. Festlegung der toxischen Inhaltsstoffe in den Gruben- und Sickerwässern des stillgelegten Erzbergwerkes Bodenmais/Bayer. Wald“, vom 27.02.2002, 3 Seiten.

Zeitschriften:

BIGHAM, J. M. & NORDSTROM, D. K. (2000): Iron and Aluminium Hydroxysulfates from acid sulfate waters. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 40: Sulfate Minerals (Crystallography, Geochemistry and Environment Significance), 350 - 393. - Washington D.C: Mineralogical Society of America.

FISCHWASSER K. & SCHILLINH H. (1992): Schwermetalleliminierung aus Abwässern. - WLB Wasser, Luft und Boden, 4/1992, 34 – 36.

KELLER, H. – G., MEHLMANN, M. & PESCHEN, H. (1984): Untersuchung zur Senkung der Sulfationenkonzentration in Abwässern durch Zugabe von Kalkhydrat und Calciumaluminaten. – Forschungsbericht Nr. 2/84, Forschungsgemeinschaft der Deutschen Kalkindustrie e.V.

ROSE S. & ELLIOT W. C. (2000): The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage. – Applied Geochemistry 15, 27 – 34.

Karten:

Bayerisches Geologisches Landesamt (1996): Geologische Karte von Bayern 1 : 50.000. 4. Auflage. - Hrsg. BGLA, München.

Bayerisches Geologisches Landesamt (1998): Geologische Karte von Bayern 1 : 25.000 Blatt Nr. 6944 Bodenmais. – Hrsg. BGLA, München.

12. ANHANG

12.1. Daten zur Wasseranalytik ICP-OES

Wasseranalytik mit ICP - OES, Proben vom 16. April 2003					
Element	65 % HNO ₃	Originalprobe	Probe mit EDTA	Probe 1 h	Probe 2 h
Al	--	15,0	14,8	14,4	14,4
Ba	0,0010	0,0135	0,0133	0,0149	0,0150
Be	--	0,0028	0,0029	0,0027	0,0027
Ca	0,8	10,2	10,1	36,2	29,7
Cd	--	0,020	0,021	0,019	0,019
Co	--	0,050	0,048	0,050	0,046
Cr	0,200	0,003	0,003	0,008	0,029
Cu	0,040	0,290	0,281	0,296	0,288
Fe	0,8	21,3	21,0	21,2	19,6
K	0,10	2,65	1,44	1,46	1,49
Li	--	0,017	0,016	0,016	0,017
Mg	0,2	11,6	11,4	12,1	11,5
Mn	0,008	1,070	1,050	1,120	1,070
Na	4,00	4,72	4,66	4,42	4,75
Ni	0,100	0,023	0,022	0,028	0,046
Pb	--	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sc	--	0,002	0,001	0,002	0,001
Si	0,1	13,4	13,2	13,4	13,4
Sr	0,0010	0,0375	0,0371	0,0971	0,0821
Y	--	0,023	0,023	0,020	0,022
Yb	--	0,003	0,003	0,002	0,003
Zn	0,04	4,87	4,81	4,96	4,85

Tab. 39: Ergebnisse der ICP-OES Analysen an der TU Graz, Proben vom 16. April 2003

Wasseranalytik mit ICP-OES, Proben vom 30. April 2003						
Element	65 % HNO3	Probe 2	Probe 5	Probe 8	Probe 10	Probe 12
Al	--	3,35	2,48	3,22	5,09	5,88
Ba	0,0030	0,0720	0,0553	0,0472	0,0589	0,0515
Be	--	< 0,0005	< 0,0005	0,0005	0,0007	0,0008
Ca	0,30	232,0	150,0	138,0	200,0	171,0
Cd	--	0,004	0,005	0,006	0,005	0,005
Co	--	0,023	0,022	0,024	0,026	0,024
Cr	--	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002
Cu	--	0,035	0,031	0,045	0,061	0,065
Fe	0,20	4,60	3,51	4,04	6,13	6,88
K	0,20	6,28	4,22	2,87	3,17	2,73
Li	--	0,015	0,015	0,014	0,015	0,015
Mg	0,05	8,35	8,91	9,47	9,54	9,70
Mn	--	0,494	0,499	0,565	0,552	0,576
Na	1,00	5,04	4,21	4,01	4,04	4,00
Ni	--	0,008	0,008	0,010	0,009	0,010
Pb	--	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sc	--	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Si	0,10	14,20	12,30	12,10	13,70	14,90
Sr	--	0,640	0,413	0,364	0,512	0,435
Ti*	--	0,05	0,03	0,03	0,06	0,06
Y	--	0,004	0,003	0,003	0,005	0,005
Yb	--	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
Zn	0,06	1,16	1,37	1,66	1,54	1,69
Zr	--	0,003	0,002	0,002	0,002	0,004

*Ti: trotz deutlich über der Nachweisgrenze liegender Gehalte hohe interne Standardabweichung --> liegt z.T. partikulär vor!

Tab. 40: Ergebnisse der ICP-OES Analysen an der TU Graz, Proben vom 30. April 2003

Wasseranalytik mit ICP-OES, Proben vom 26. Mai 2003							
Element	Originalprobe neu	Probe 1	Probe 3	Probe 5	Probe 7	Probe 9	Probe 12
Al	27,00	5,89	3,31	3,22	4,39	5,29	3,63
Ba	0,0146	0,1080	0,0825	0,0745	0,0687	0,0680	0,0521
Be	0,0042	0,0008	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0008
Ca	17,1	289,0	207,0	224,0	217,0	211,0	179,0
Cd	0,032	0,008	0,011	0,009	0,010	0,009	0,012
Co	0,078	0,049	0,056	0,064	0,061	0,065	0,068
Cr	0,004	0,007	< 0,002	< 0,0002	< 0,002	0,007	0,006
Cu	0,440	0,078	0,066	0,064	0,080	0,091	0,097
Fe	41,60	9,62	4,91	4,42	6,03	6,65	3,35
K	1,83	8,39	5,78	4,34	3,65	3,55	2,47
Li	0,030	0,031	0,031	0,029	0,030	0,030	0,030
Mg	20,30	16,70	17,90	18,40	18,80	19,20	19,60
Mn	1,774	1,100	1,198	1,254	1,320	1,310	1,433
Na	5,07	6,81	6,06	5,54	5,41	5,45	5,41
Ni	0,036	0,015	0,020	0,021	0,019	0,023	0,031
Pb	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Sc	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
Si	19,6	20,8	17,0	17,4	17,4	16,8	16,2
Sr	0,050	0,788	0,556	0,575	0,546	0,526	0,434
Ti*	< 0,01	0,07	0,01	0,02	0,03	0,02	< 0,01
Y	0,026	0,006	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005
Yb	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Zn	8,49	3,53	4,35	4,66	4,97	4,87	5,68
Zr	< 0,001	0,003	0,001	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001

*Ti: trotz teilweise deutlich über der Nachweisgrenze liegender Gehalte hohe interne Standardabweichung --> liegt z.T. partikulär vor!

Tab. 41: Ergebnisse der ICP-OES Analysen an der TU Graz, Proben vom 26. Mai 2003

12.2. AUSWERTUNG DER RFA

12.2.1 Kreidekalk (alle aus Füllung 2)

Kreidekalk RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	7,80		Cl	96
Al ₂ O ₃	1,90		Co	5
MnO	0,05		Cu	36
MgO	0,51		F	197
CaO	48,79		Ni	18
Na ₂ O	0,10		Pb	3
K ₂ O	0,39		Rb	18
TiO ₂	0,10		Sc	34
P ₂ O ₅	0,08		Sr	1095
Fe ₂ O ₃	0,69		V	25
CO ₂	38,34		Y	9
SO ₃	0,10		Zn	35
			Zr	39
Summe	98,84			

Tab. 42: RFA des frischen Kreidekalks, der CO₂ – Wert ist errechnet

Kreidekalk kontaminiert (16. April 2003) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	21,73		Cl	58
Al ₂ O ₃	2,55		Co	5
MnO	0,05		Cu	36
MgO	0,51		F	125
CaO	70,54		Ni	15
Na ₂ O	0,21		Pb	1
K ₂ O	0,32		Rb	15
TiO ₂	0,07		Sc	43
P ₂ O ₅	0,08		Sr	1083
Fe ₂ O ₃	0,82		V	27
CO ₂	N.A.		Y	9
SO ₃	0,15		Zn	74
			Zr	23
Summe	97,03			

Tab. 43: RFA des kontaminierten Kreidekalks aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 16. 04. 2003

Kreidekalk kontaminiert (30. April 2003) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	21,90		Cl	51
Al ₂ O ₃	2,53		Co	7
MnO	0,05		Cu	32
MgO	0,51		F	122
CaO	70,43		Ni	17
Na ₂ O	0,21		Pb	1
K ₂ O	0,33		Rb	15
TiO ₂	0,08		Sc	37
P ₂ O ₅	0,09		Sr	1086
Fe ₂ O ₃	0,63		V	29
CO ₂	N.A.		Y	10
SO ₃	0,11		Zn	84
			Zr	56
Summe	96,87			

Tab. 44: RFA des kontaminierten Kreidekalks aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 30. 04. 2003

Kreidekalk kontaminiert (26. Mai 2003) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	22,40		Cl	49
Al ₂ O ₃	2,84		Co	3
MnO	0,05		Cu	36
MgO	0,57		F	135
CaO	69,47		Ni	18
Na ₂ O	0,21		Pb	8
K ₂ O	0,36		Rb	16
TiO ₂	0,09		Sc	28
P ₂ O ₅	0,09		Sr	1094
Fe ₂ O ₃	0,75		V	28
CO ₂	N. A.		Y	9
SO ₃	0,13		Zn	129
			Zr	40
Summe	96,96			

Tab. 45: RFA des kontaminierten Kreidekalks aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 26. 05. 2003

12.2.2. Quarzwolle

Quarzwolle rein RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	63,24		Ba	33
Al ₂ O ₃	5,09		Cl	871
MnO	0,01		Cr	32
MgO	2,96		Cu	9
CaO	6,68		F	1632
Na ₂ O	12,77		Pb	8
K ₂ O	1,09		Rb	17
TiO ₂	0,03		Sr	38
P ₂ O ₅	0,01		Y	4
Fe ₂ O ₃	0,15		Zn	13
CO ₂	N. A.		Zr	72
SO ₃	0,20			
Summe	92,23			

Tab. 46: RFA der reinen Quarzwolle

Quarzwolle kontaminiert (Füllung 2) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	54,93		Ba	53
Al ₂ O ₃	6,08		Cl	208
MnO	0,02		Co	6
MgO	2,37		Cr	16
CaO	19,01		Cu	74
Na ₂ O	7,94		F	1443
K ₂ O	0,98		Ni	6
TiO ₂	0,06		Pb	19
P ₂ O ₅	0,04		Rb	20
Fe ₂ O ₃	2,37		Sr	303
CO ₂	N. A.		V	12
SO ₃	0,58		Y	12
Summe	94,38		Zn	491
			Zr	70

Tab. 47: RFA der kontaminierten Quarzwolle aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 30.04.2003

Quarzwolle kontaminiert (Füllung 3) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	56,90		Ba	45
Al ₂ O ₃	5,88		Cl	210
MnO	0,01		Co	2
MgO	2,48		Cr	17
CaO	15,37		Cu	46
Na ₂ O	8,78		F	1281
K ₂ O	1,00		Ni	4
TiO ₂	0,05		Pb	14
P ₂ O ₅	0,42		Rb	20
Fe ₂ O ₃	1,04		Sr	180
CO ₂	N. A.		Y	7
SO ₃	0,41		Zn	329
			Zr	84
Summe	92,34			

Tab. 48: RFA der kontaminierten Quarzwolle aus der dritten Füllung vom Feldversuch 30.04.2003

12.2.3. Glaswolle

Glaswolle rein RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	65,54		Ba	651
Al ₂ O ₃	2,54		Ce	36
MnO	0,44		Cl	230
MgO	2,65		Co	6
CaO	8,57		Cr	55
Na ₂ O	12,31		Cu	19
K ₂ O	1,21		F	2360
TiO ₂	0,06		Ni	3
P ₂ O ₅	0,02		Pb	254
Fe ₂ O ₃	0,25		Rb	34
CO ₂	N. A.		Sr	92
SO ₃	0,71		Y	18
			Zn	36
Summe	94,30		Zr	78

Tab. 49: RFA der reinen Glaswolle

Glaswolle kontaminiert (Füllung 2) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	40,38		Ba	399
Al ₂ O ₃	7,19		Cl	192
MnO	0,23		Co	8
MgO	1,31		Cr	25
CaO	24,59		Cu	191
Na ₂ O	3,40		F	2193
K ₂ O	0,75		Ni	16
TiO ₂	0,11		Pb	178
P ₂ O ₅	0,06		Rb	32
Fe ₂ O ₃	12,14		Sr	370
CO ₂	N. A.		V	25
SO ₃	5,06		Y	28
			Zn	833
Summe	95,22		Zr	84

Tab. 50: RFA der kontaminierten Glaswolle aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 26.05.2003

Glaswolle kontaminiert (Füllung 3) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	49,46		Ba	550
Al ₂ O ₃	6,96		Cl	183
MnO	0,37		Co	10
MgO	1,71		Cr	29
CaO	22,35		Cu	125
Na ₂ O	5,59		F	1890
K ₂ O	0,96		Ni	9
TiO ₂	0,08		Pb	240
P ₂ O ₅	0,05		Rb	35
Fe ₂ O ₃	3,06		Sr	301
CO ₂	N. A.		V	20
SO ₃	2,25		Y	25
			Zn	586
Summe	92,84		Zr	82

Tab. 51: RFA der kontaminierten Glaswolle aus der dritten Füllung vom Feldversuch am 26.05.2003

Glaswolle kontaminiert (Füllung 4) RFA				
Oxide	Gew. %		Element	ppm
SiO ₂	49,74		Ba	486
Al ₂ O ₃	7,30		Ce	34
MnO	0,30		Cl	127
MgO	1,74		Co	6
CaO	24,59		Cr	26
Na ₂ O	5,53		Cu	250
K ₂ O	0,90		F	1909
TiO ₂	0,08		Ni	11
P ₂ O ₅	0,05		Pb	185
Fe ₂ O ₃	4,65		Rb	30
CO ₂	N. A.		Sc	20
SO ₃	1,14		Sr	366
			V	17
Summe	96,02		Y	34
			Zn	1157
			Zr	74

Tab. 52: RFA der kontaminierten Glaswolle aus der vierten Füllung vom Feldversuch am 26.05.2003

12.3. REM – GALERIE

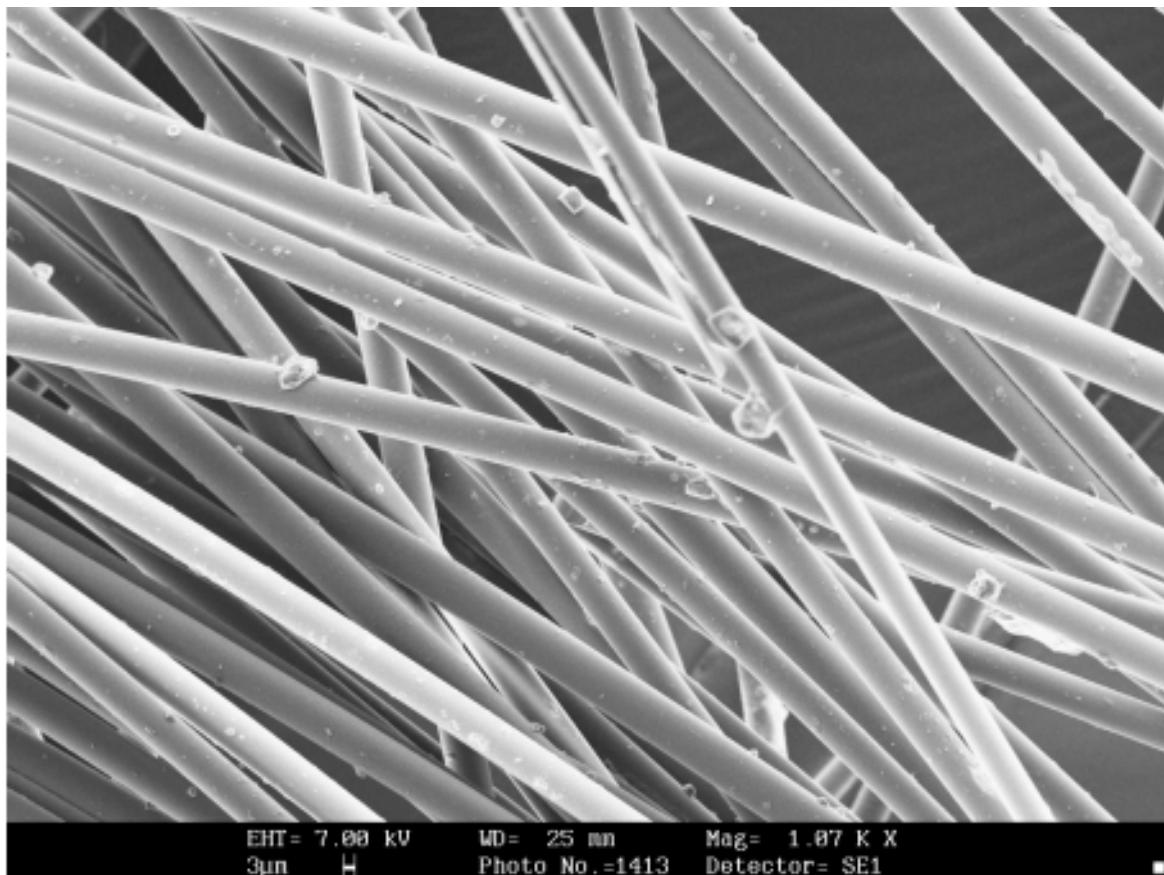


Abb. 46: Glaswolle rein, 1007-fache Vergrößerung

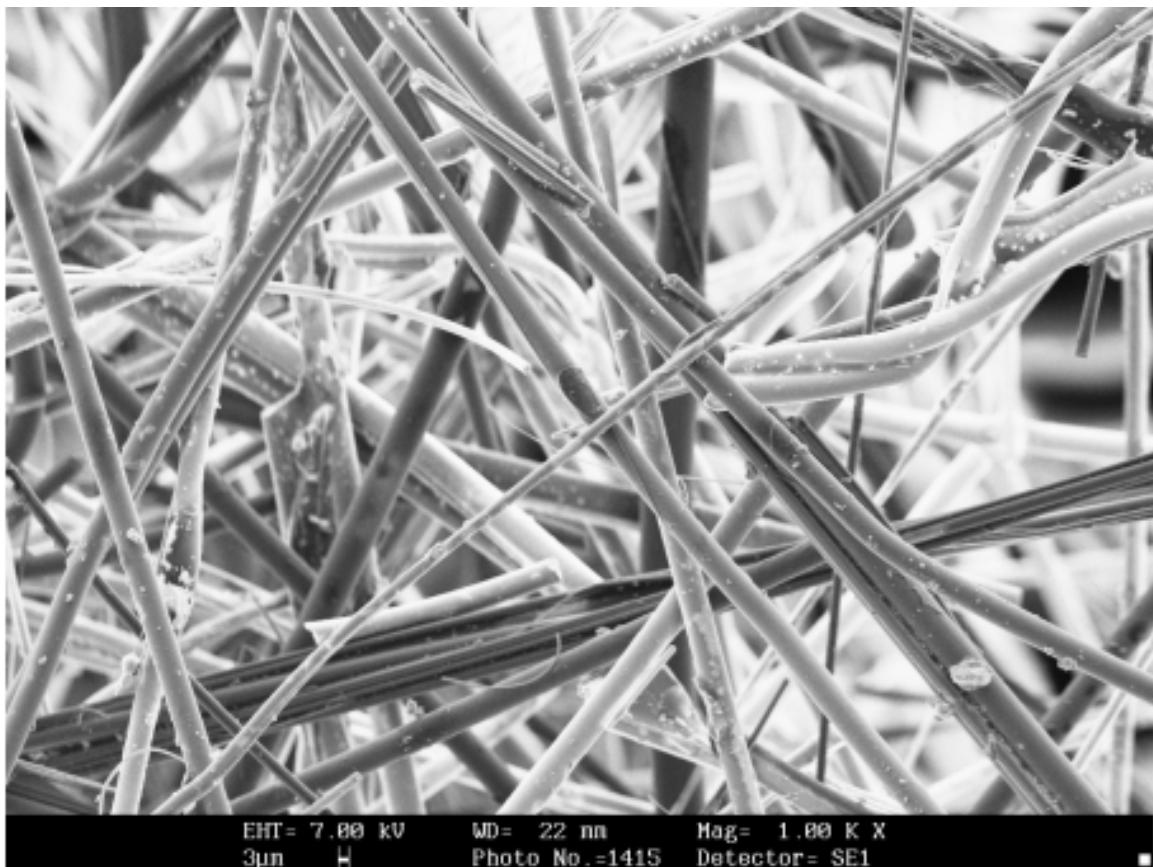


Abb. 47: Quarzwolle rein, 1000-fache Vergrößerung

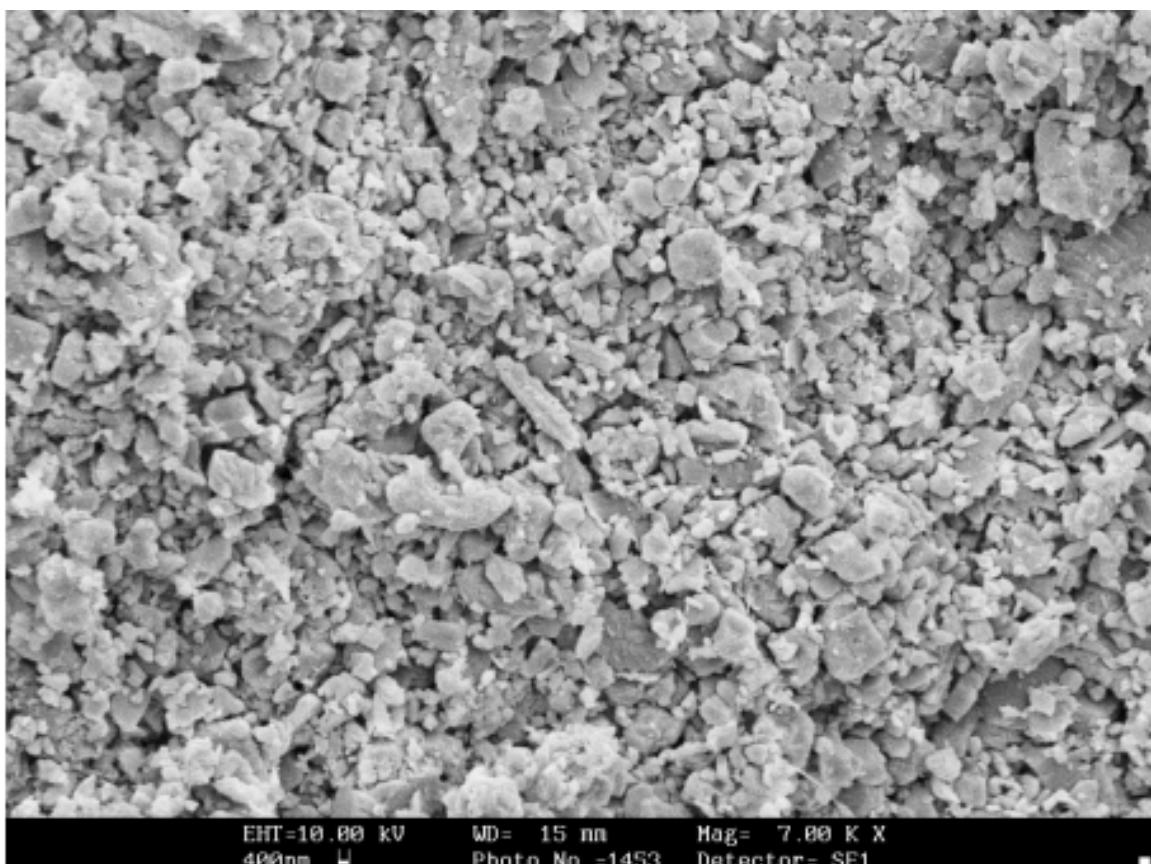


Abb. 48: Kreideoberfläche rein, 7000-fache Vergrößerung

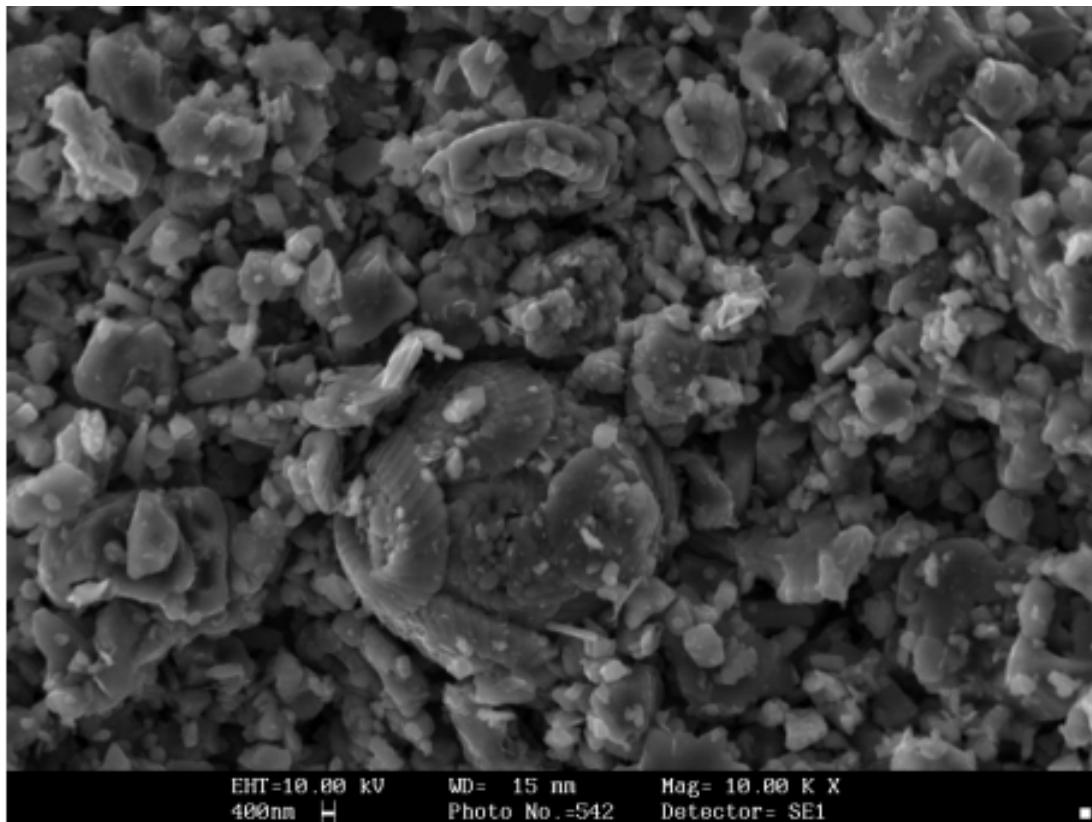


Abb. 49: Kreide rein, 10.000-fache Vergrößerung, Coccolith im Verband

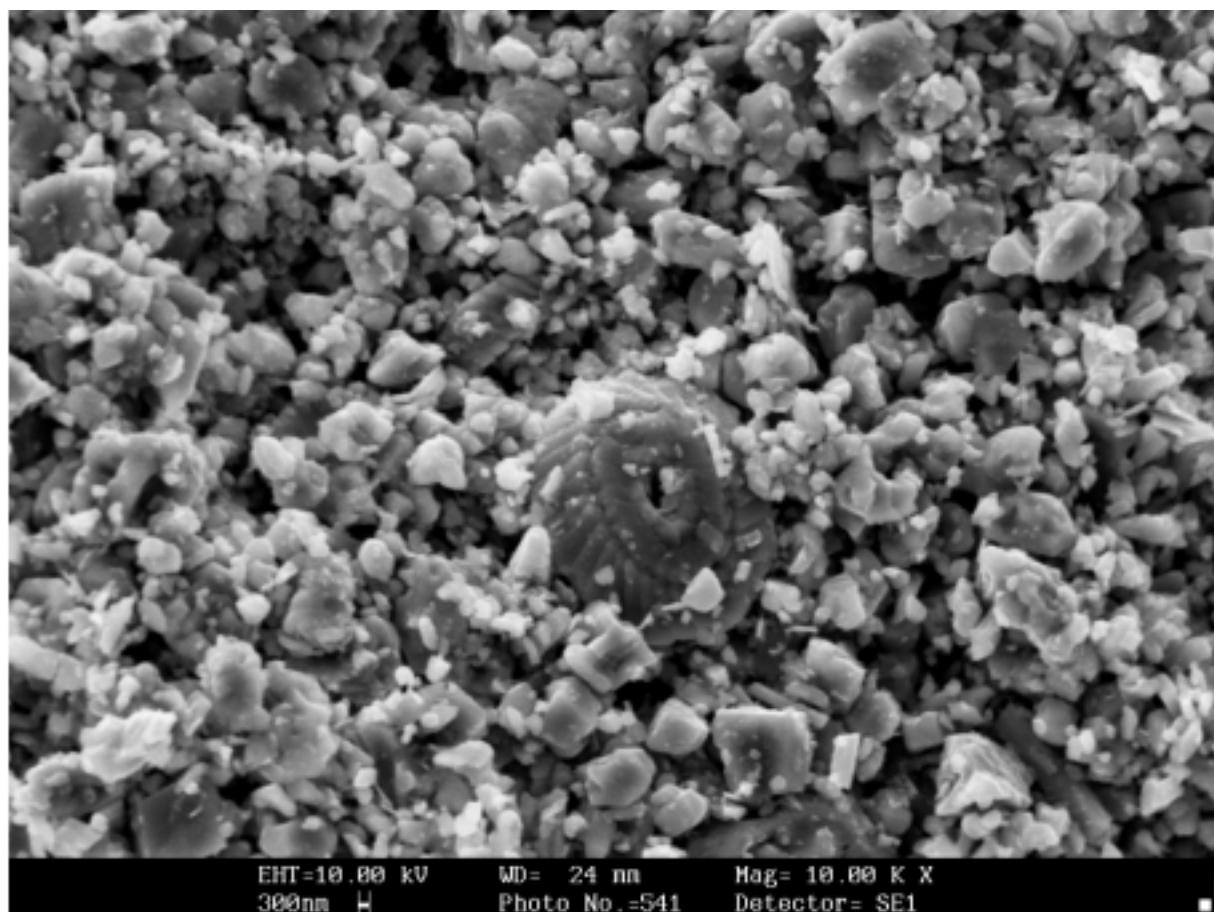


Abb. 50: Kreide rein, 10.000-fache Vergrößerung, Coccolith

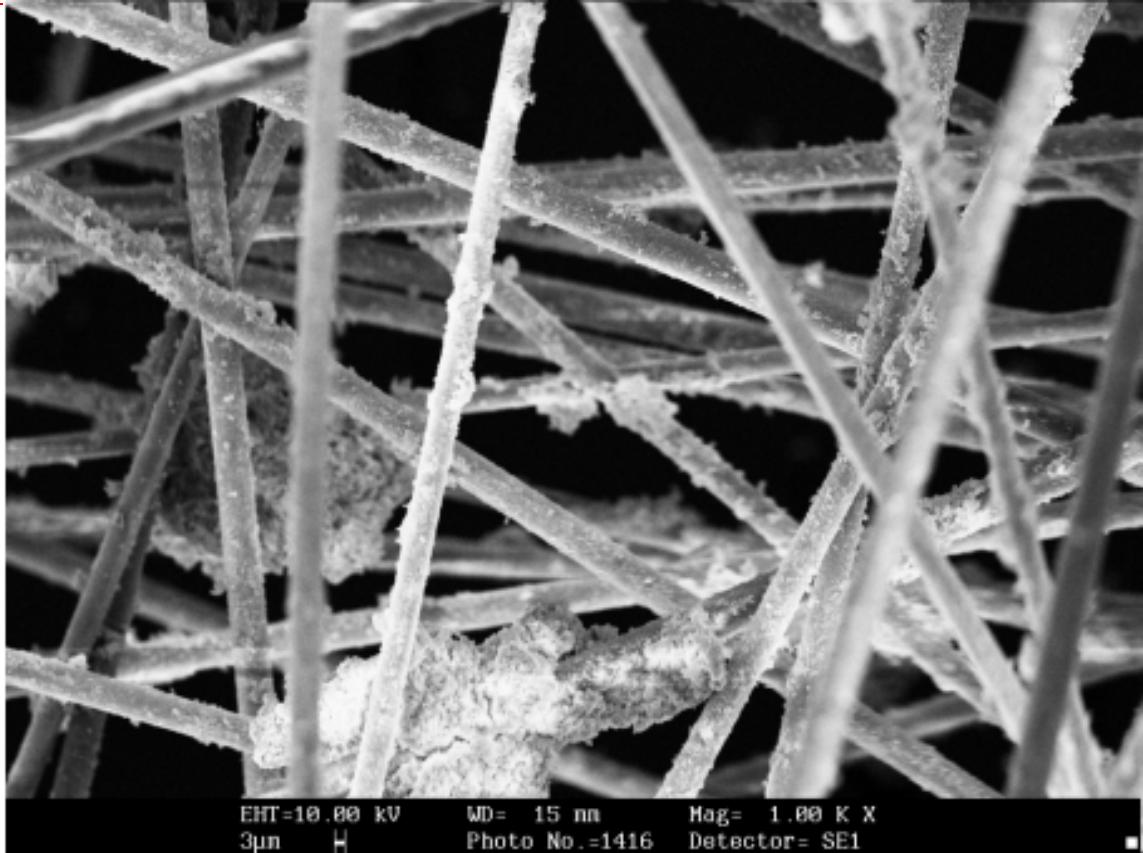


Abb. 51: Quarzwolle kontaminiert (Charge 2), 1000-fache Vergrößerung

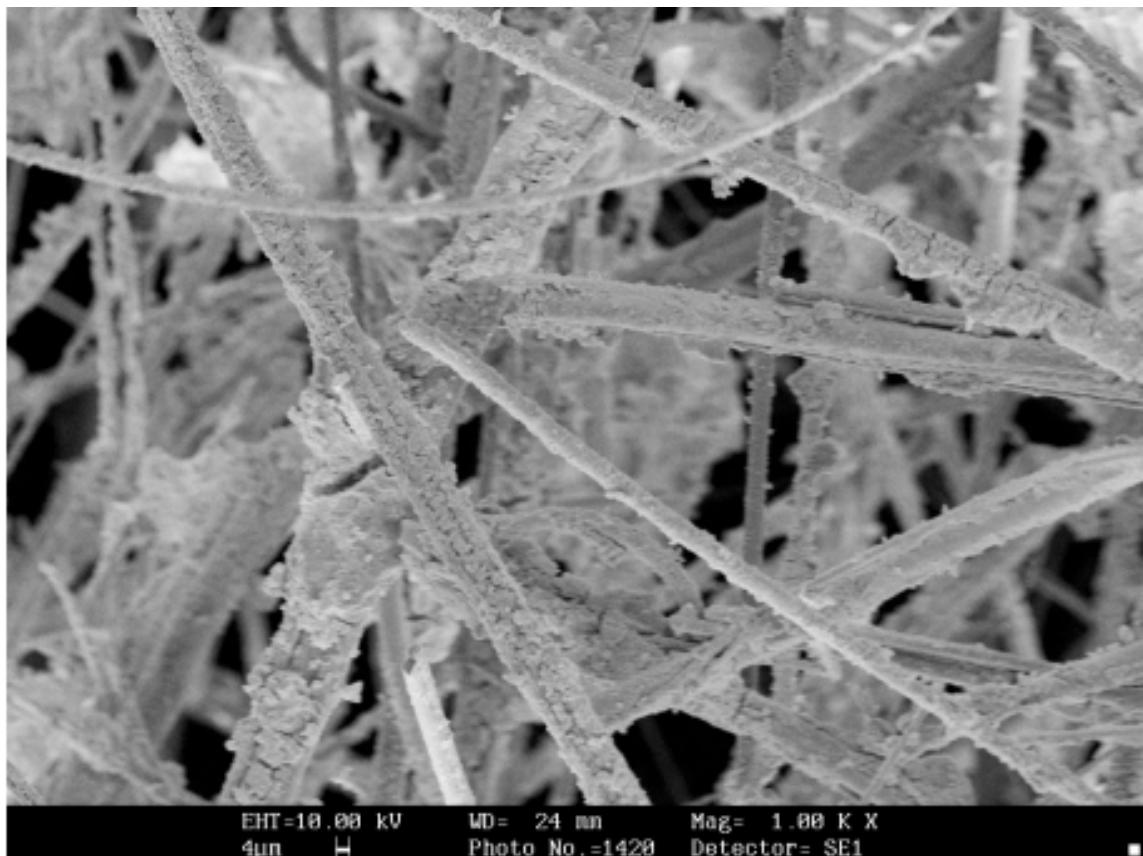


Abb. 52: Glaswolle kontaminiert (Charge 2), 1000-fache Vergrößerung

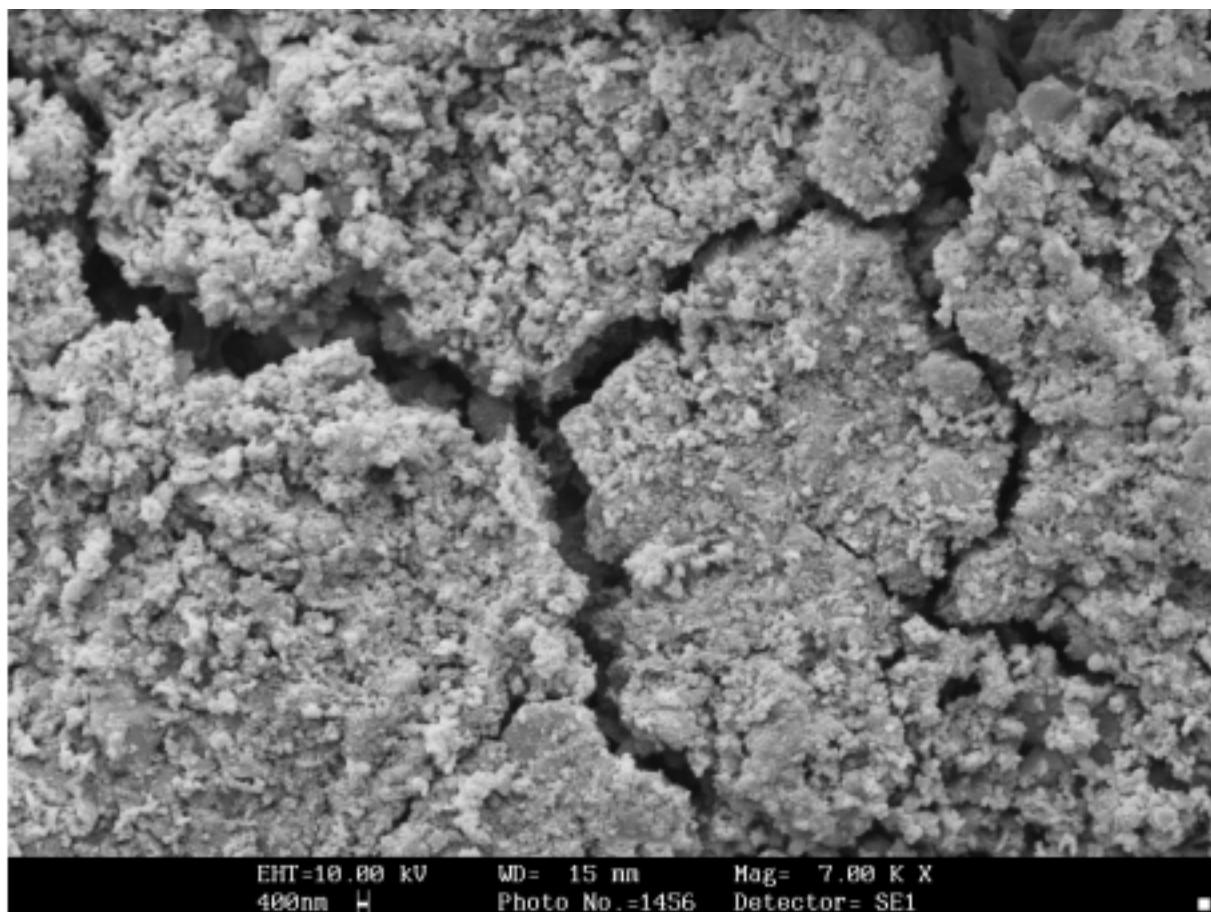
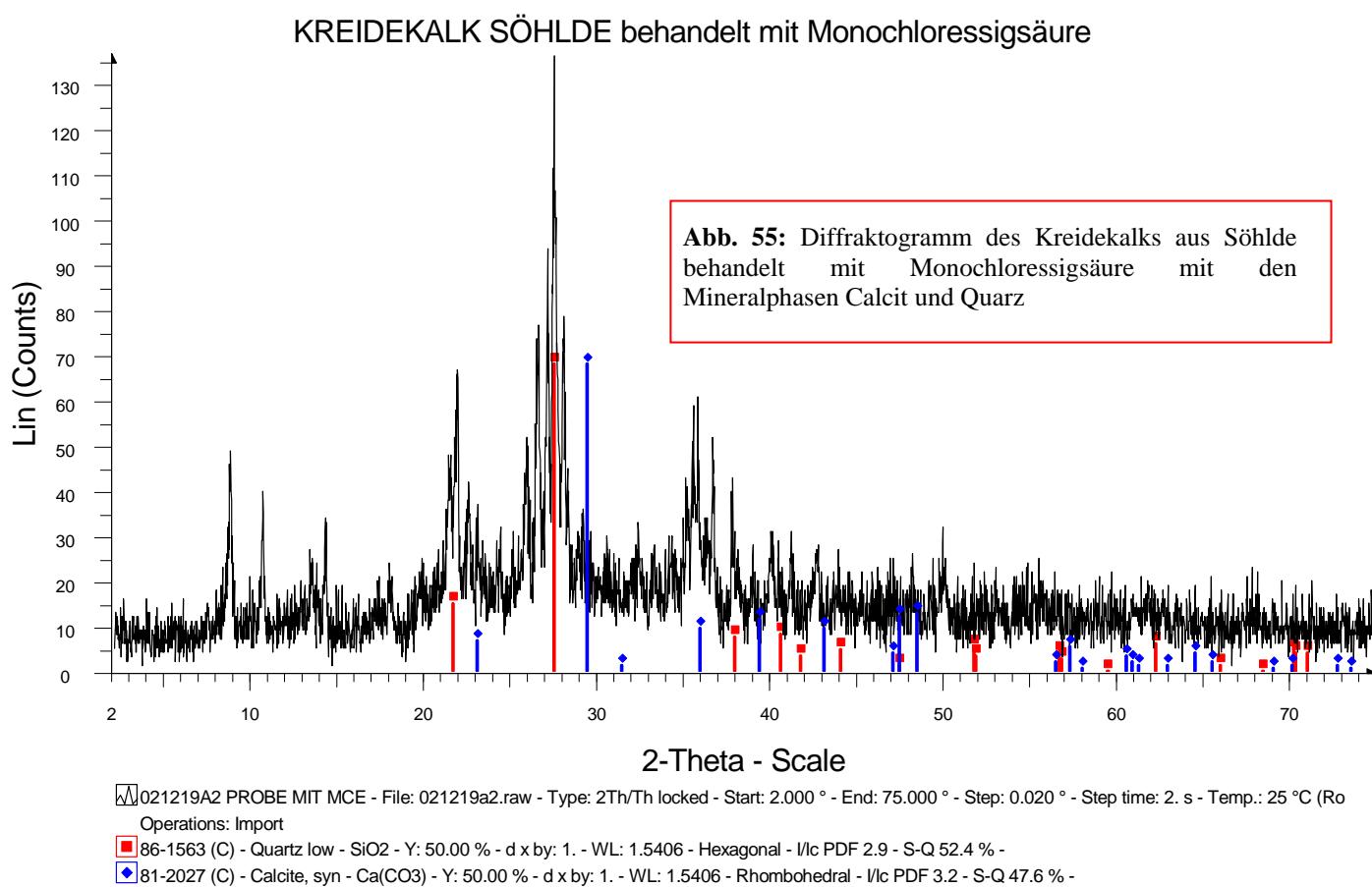
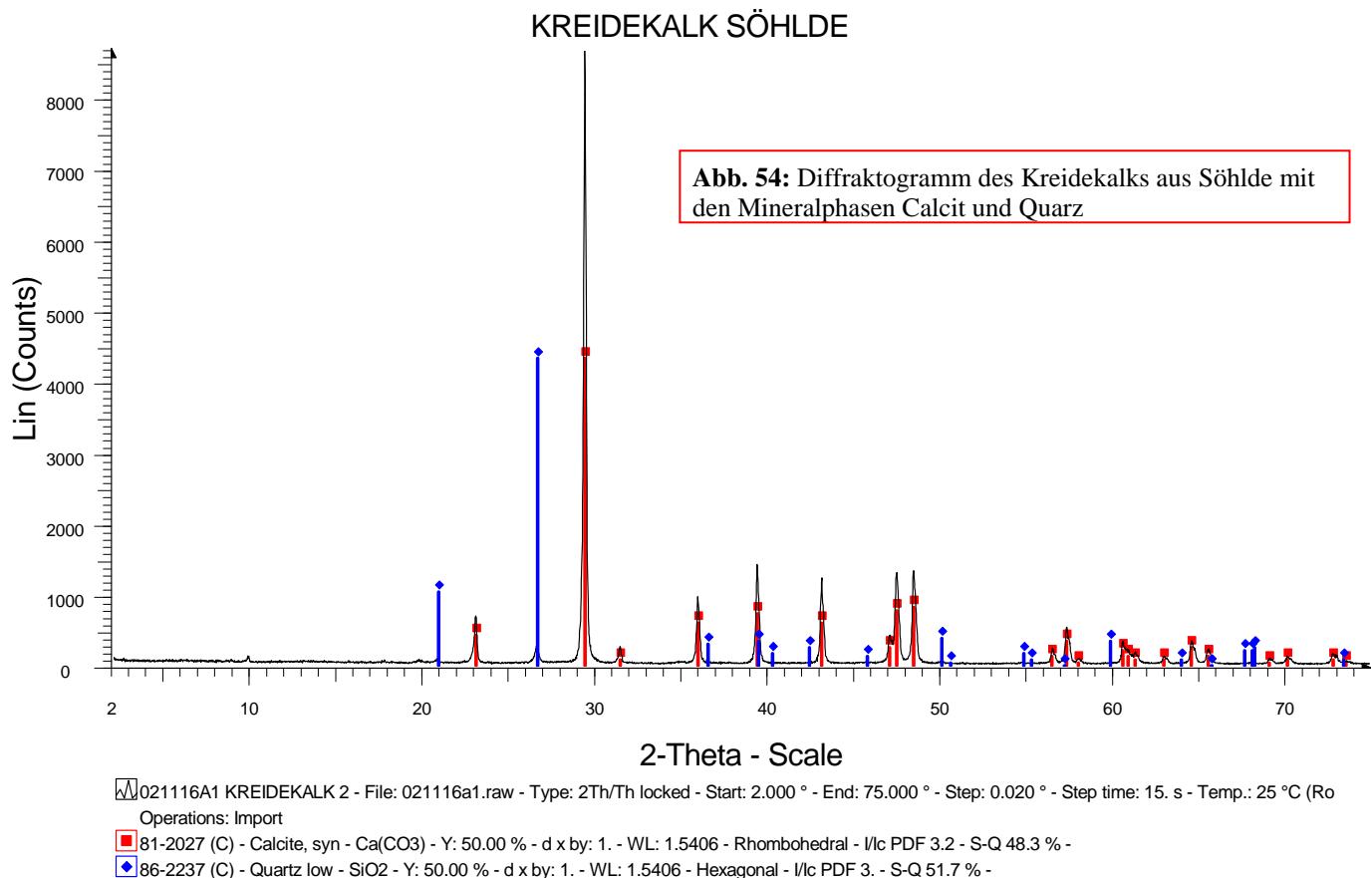


Abb. 53: Kreideoberfläche kontaminiert, 7000-fache Vergrößerung

12.4. DIFFRAKTOGRAMME



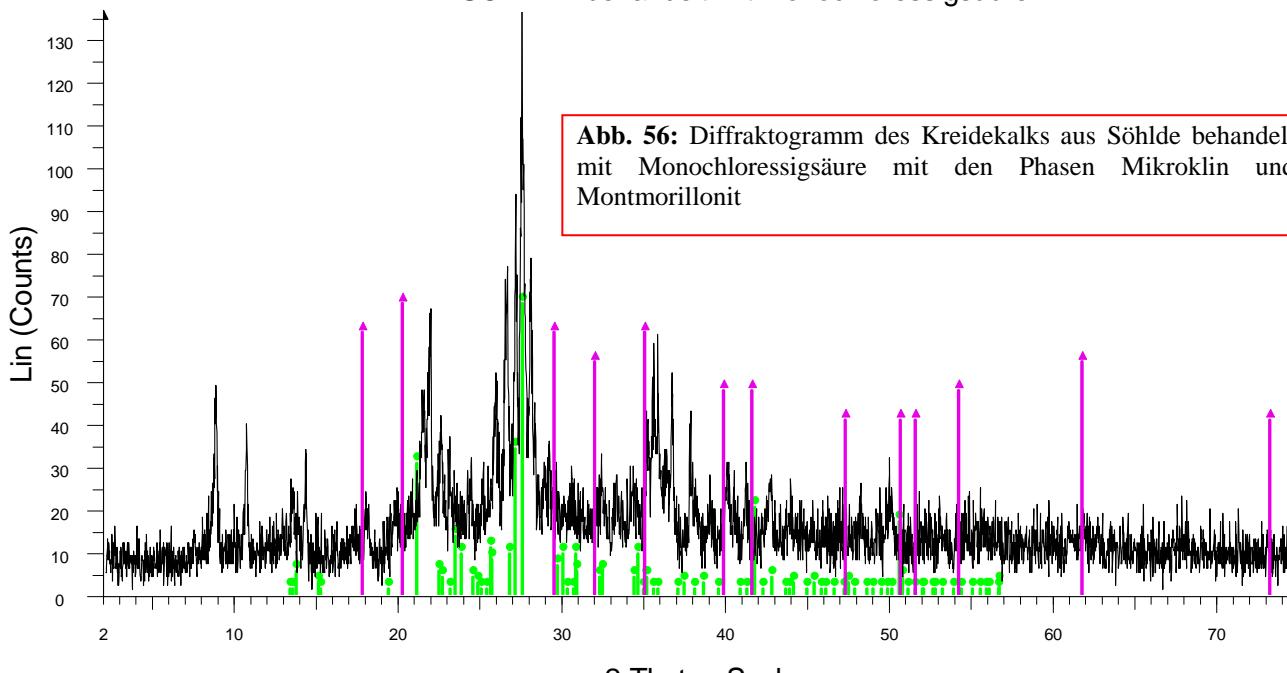
KREIDEKALK SÖHLDE				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=1,67388	54,798	1,673	44	0,5
d=5,00128	17,72	5,001	55	0,6
d=1,28454	73,693	1,284	69	0,8
d=9,99519	8,84	9,995	83	1,0
d=4,49382	19,74	4,493	84	1,0
d=4,26595	20,806	4,265	93	1,1
d=1,58621	58,106	1,586	92	1,1
d=1,35623	69,218	1,356	102	1,2
d=1,33851	70,268	1,338	110	1,3
d=8,98556	9,836	8,985	132	1,5
d=1,47259	63,080	1,472	127	1,5
d=1,29417	73,055	1,294	153	1,8
d=1,29649	72,903	1,296	163	1,9
d=1,50879	61,400	1,508	193	2,2
d=1,51907	60,940	1,519	227	2,6
d=1,42100	65,651	1,421	230	2,6
d=1,62502	56,592	1,625	241	2,8
d=2,84170	31,456	2,841	262	3,0
d=3,34632	26,617	3,346	311	3,6
d=1,52472	60,690	1,524	344	3,9
d=1,43966	64,695	1,439	350	4,0
d=1,92608	47,148	1,926	427	4,9
d=1,60327	57,430	1,603	537	6,2
d=3,85511	23,052	3,855	695	8,0
d=2,49376	35,985	2,493	970	11,1
d=2,09332	43,182	2,093	1239	14,2
d=1,91153	47,529	1,911	1313	15,0
d=1,87460	48,524	1,874	1340	15,4
d=2,28317	39,435	2,283	1433	16,4
d=3,03462	29,409	3,034	8725	100,0

Tab. 53: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse des Kreidekalks

KREIDEKALK SÖHLDE behandelt mit Monochloressigsäure				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=11,89227	7,428	11,892	15	10,9
d=4,91973	18,016	4,919	20	14,6
d=6,57565	13,455	6,575	24	17,5
d=3,54144	25,126	3,541	28	20,4
d=2,68797	33,306	2,687	28	20,4
d=2,30696	39,012	2,306	28	20,4
d=2,24563	40,122	2,245	28	20,4
d=2,18737	41,239	2,187	31	22,6
d=6,20913	14,253	6,209	34	24,8
d=3,85136	23,075	3,851	37	27,0
d=8,31409	10,632	8,314	40	29,2
d=2,54564	35,227	2,545	41	29,9
d=3,94164	22,539	3,941	42	30,7
d=2,37446	37,860	2,374	43	31,4
d=4,13448	21,475	4,134	45	32,8
d=10,09267	8,754	10,092	49	35,8
d=3,43504	25,917	3,435	52	38,0
d=2,44615	36,710	2,446	52	38,0
d=2,52099	35,583	2,52	59	43,1
d=4,05719	21,889	4,057	66	48,2
d=2,50350	35,840	2,503	61	44,5
d=3,34970	26,590	3,349	70	51,1
d=3,17758	28,058	3,177	79	57,7
d=3,28327	27,138	3,283	94	68,6
d=3,23740	27,530	3,237	137	100,0

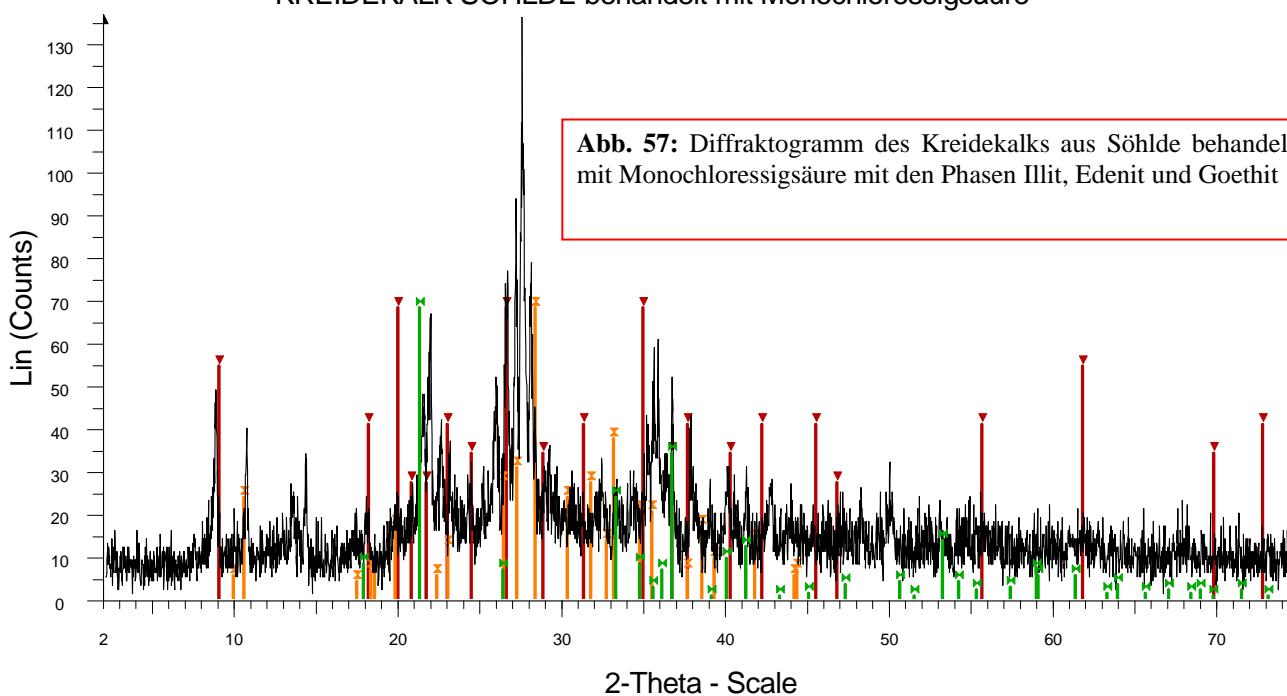
Tab. 54: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse des Kreidekalks behandelt mit Monochloressigsäure

KREIDEKALK SÖHLDE behandelt mit Monochloressigsäure



021219A2 PROBE MIT MCE - File: 021219a2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Ro
 Operations: Import
 19-0932 (I) - Microcline, intermediate - KAlSi3O8 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - I/lc PDF 1. - S-Q 50.0 % -
 02-0239 (D) - Montmorillonite (clay) - CaMg2AlSi4(OH)2-H2O - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - I/lc PDF 1. - S-Q 50.0 % -

KREIDEKALK SÖHLDE behandelt mit Monochloressigsäure



021219A2 PROBE MIT MCE - File: 021219a2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Ro
 Operations: Import
 09-0334 (D) - Illite 2M1 - K-Na-Mg-Fe-Al-Si-O-H2O - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - I/lc PDF 1. - S-Q 33.3 % -
 23-0664 (D) - Edenite, sodian, syn - (Ca,Na)3Mg5(Si,Al)8O22(OH)2 - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - I/lc PDF 1. - S-Q 33.3 % -
 29-0713 (I) - Goethite - Fe+3O(OH) - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - I/lc PDF 1. - S-Q 33.3 % -

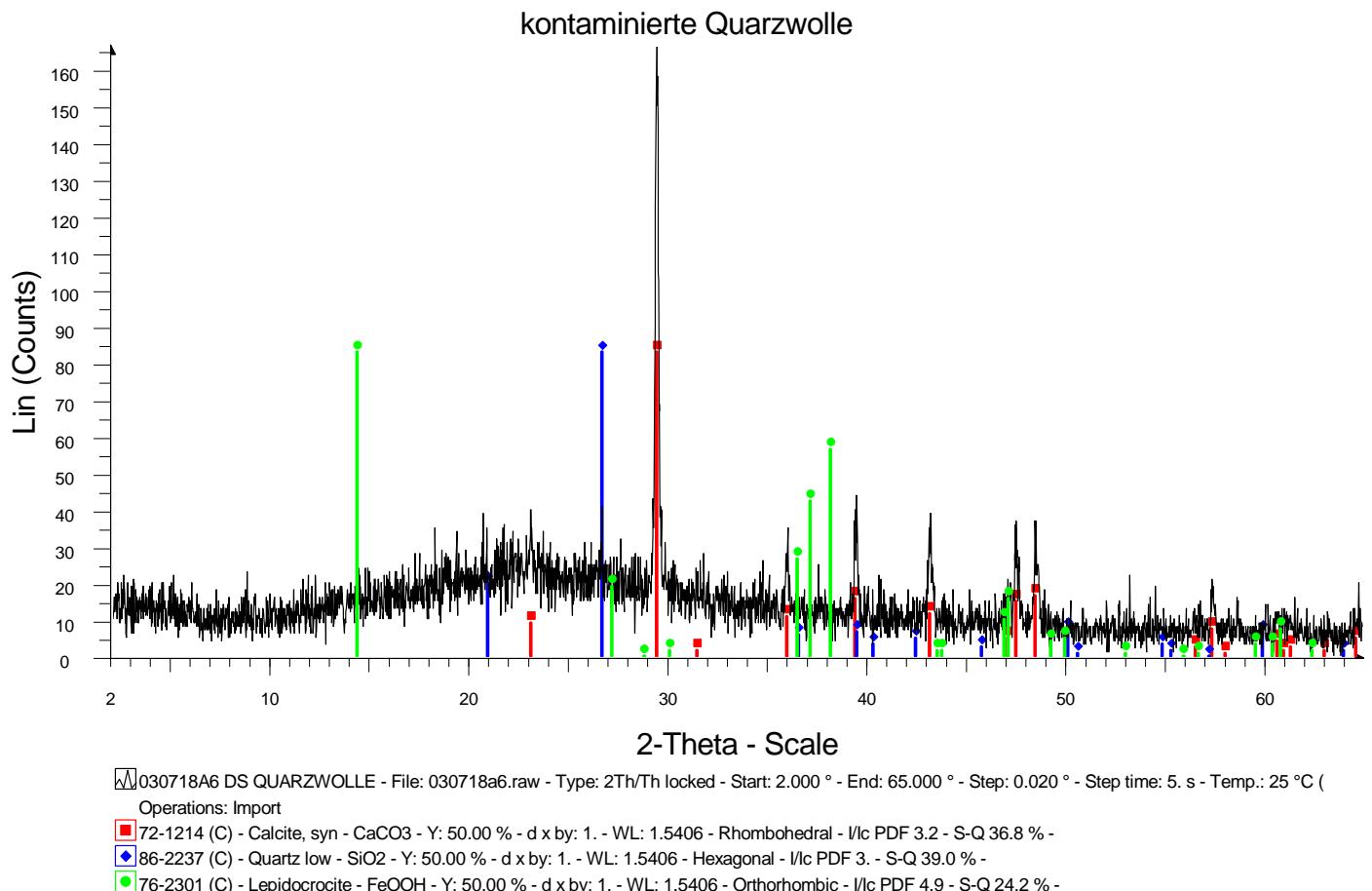


Abb. 58: Diffraktogramm der kontaminierten Quarzwolle mit den Phasen Calcit, Quarz und Lepidokrokit

Kontaminierte QUARZWOLLE				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=1,60268	57,453	1,602	21	12,6
d=2,49276	36,000	2,492	29	17,4
d=1,91033	47,560	1,910	37	22,2
d=1,87385	48,545	1,873	37	22,2
d=2,09214	43,208	2,092	39	23,4
d=2,28115	39,471	2,281	44	26,3
d=3,03338	29,422	3,033	167	100,0

Tab. 55: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse der kontaminierten Quarzwolle

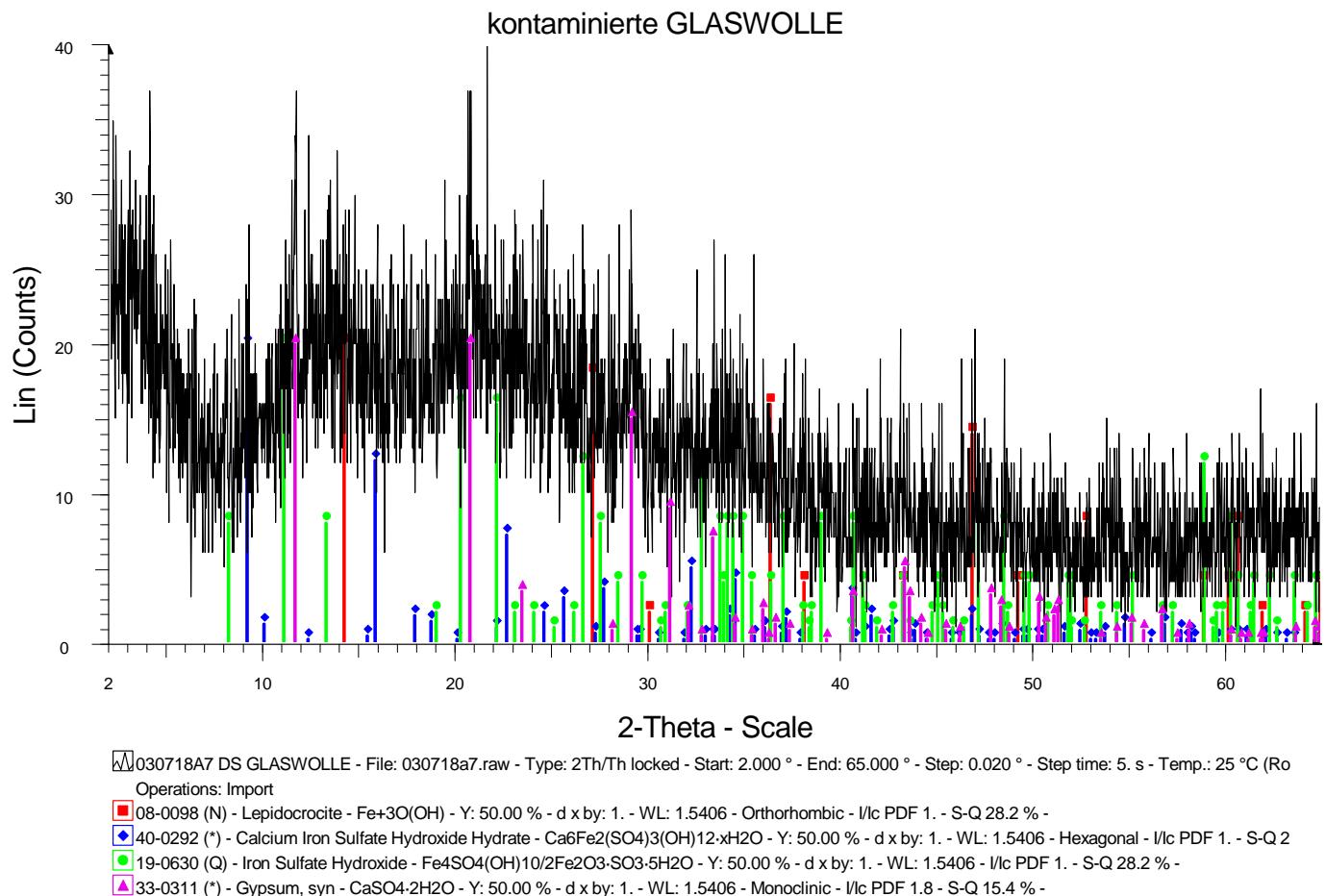
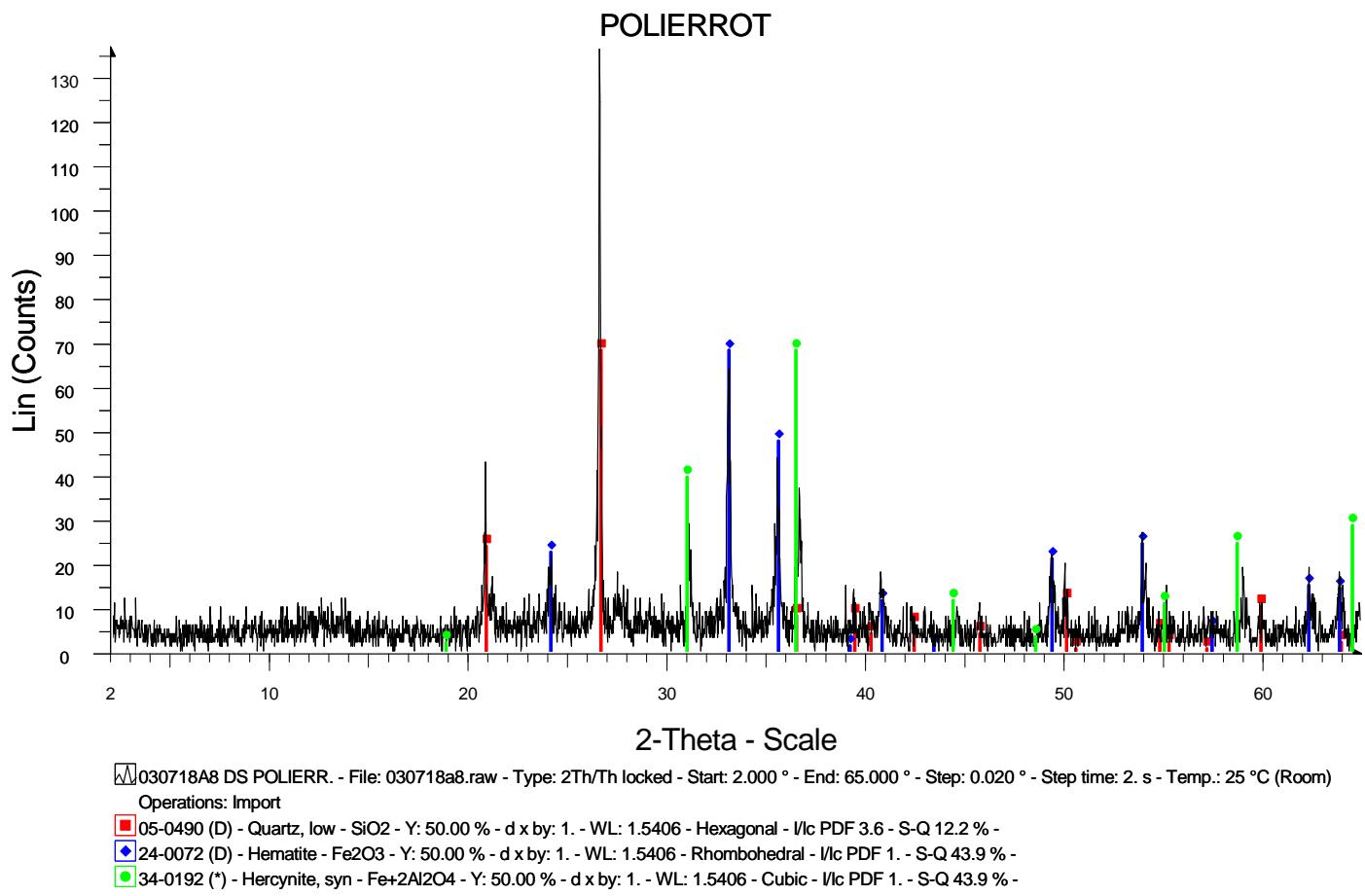


Abb. 59: Diffraktogramm der kontaminierten Glaswolle mit den Phasen Lepidokrokit, Calcium-Eisensulfathydroxhydrat, Eisensulfathydroxid und Gips

Kontaminierte GLASWOLLE				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=7,61023	11,619	7,610	34	91,9

Tab. 56: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse der kontaminierten Glaswolle



POLIERROT				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=2,02688	44,673	2,026	9	6,6
d=2,20806	40,835	2,208	14	10,2
d=1,45459	63,952	1,454	18	13,1
d=1,48639	62,428	1,486	19	13,9
d=1,81870	50,117	1,818	20	14,6
d=3,68803	24,112	3,688	22	16,1
d=1,84271	49,420	1,842	22	16,1
d=2,86956	31,143	2,869	26	19,0
d=1,69637	54,012	1,696	27	19,7
d=2,44735	36,691	2,447	37	27,0
d=2,52031	35,593	2,520	38	27,7
d=4,26766	20,797	4,267	43	31,4
d=2,70294	33,116	2,702	64	46,7
d=3,34855	26,599	3,348	137	100,0

Tab. 57: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse des Polierrots

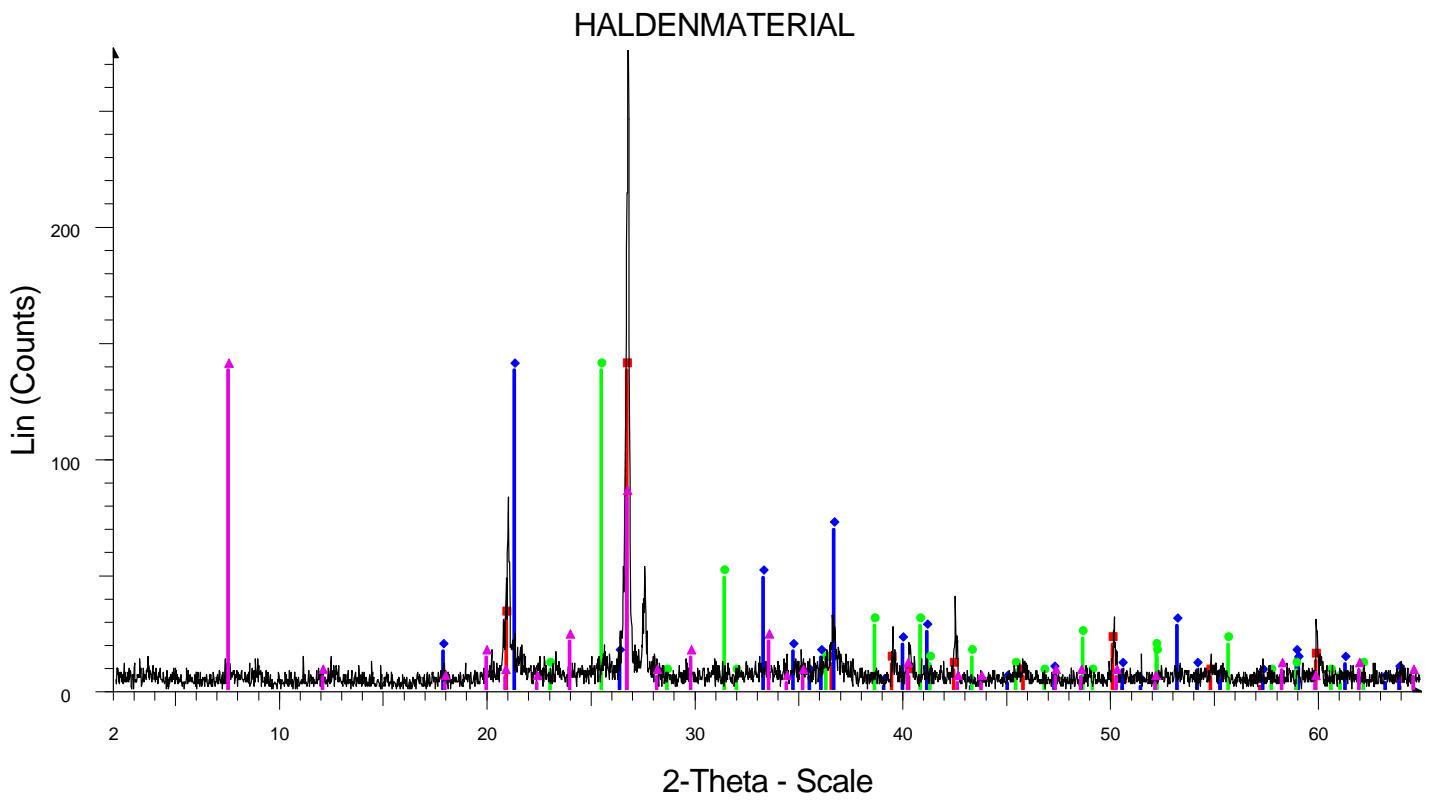


Abb. 61: Diffraktogramm des Haldenmaterials mit den Phasen Quarz, Goethit, Anhydrit und Sepiolith

HALDENMATERIAL				
Caption	Angle	d value	Intensity	Intensity %
	2-Theta °	Angstrom	Count	%
d=2,23206	40,377	2,232	19	6,9
d=1,53973	60,038	1,539	25	9,0
d=2,27578	39,568	2,275	27	9,7
d=1,81512	50,223	1,815	31	11,2
d=2,44870	36,670	2,448	32	11,6
d=2,12190	42,572	2,121	40	14,4
d=3,23513	27,549	3,235	53	19,1
d=4,23754	20,947	4,237	83	30,0
d=3,33216	26,732	3,332	277	100,0

Tab. 58: d-Werte und Intensitäten der Peaks aus der Analyse des Haldenmaterials

12.5. Qualitative Auswertung der EDX-Analysen

In den folgenden Diagrammen ist die Einheit der x-Achse keV (Kiloelektronenvolt) und die Einheit der y-Achse counts per second.

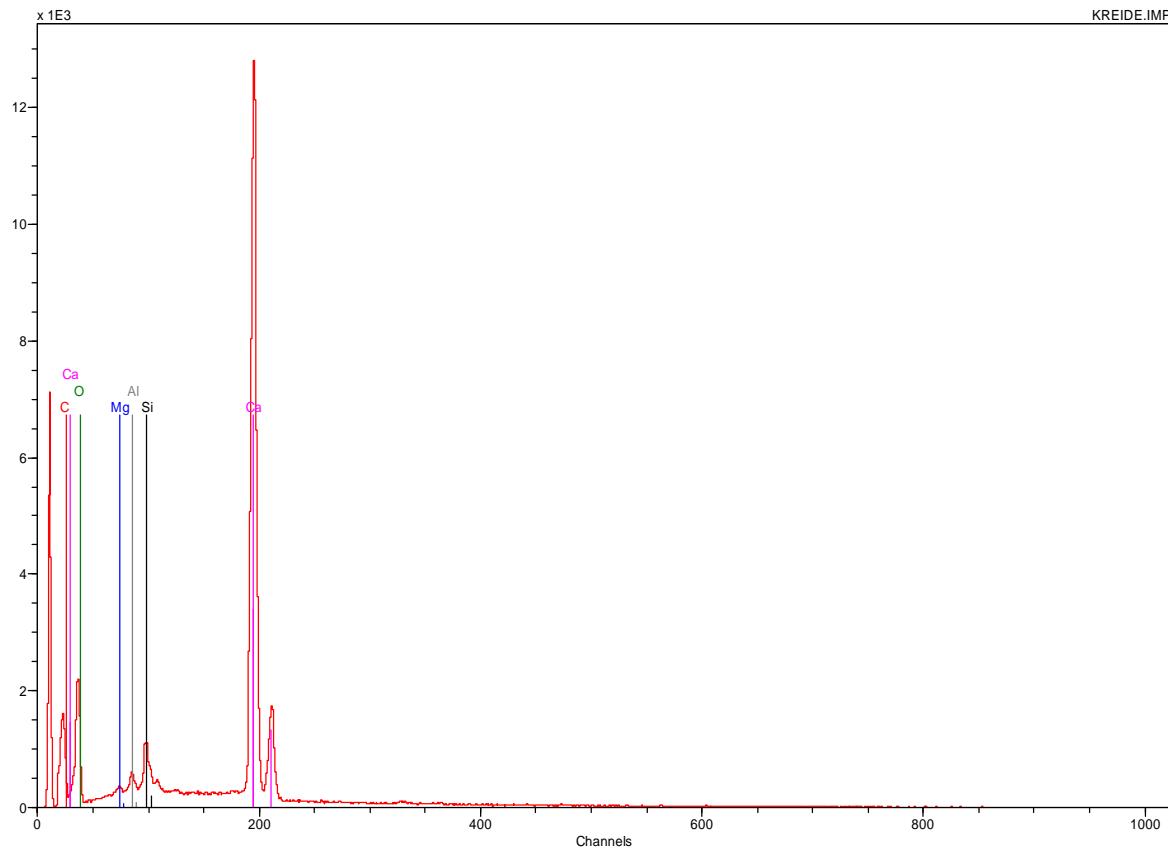


Abb. 62: Röntgenspektrum der reinen Kreidekalks aus Söhlde mit den Elementen C, Ca, O, Mg, Al, Si

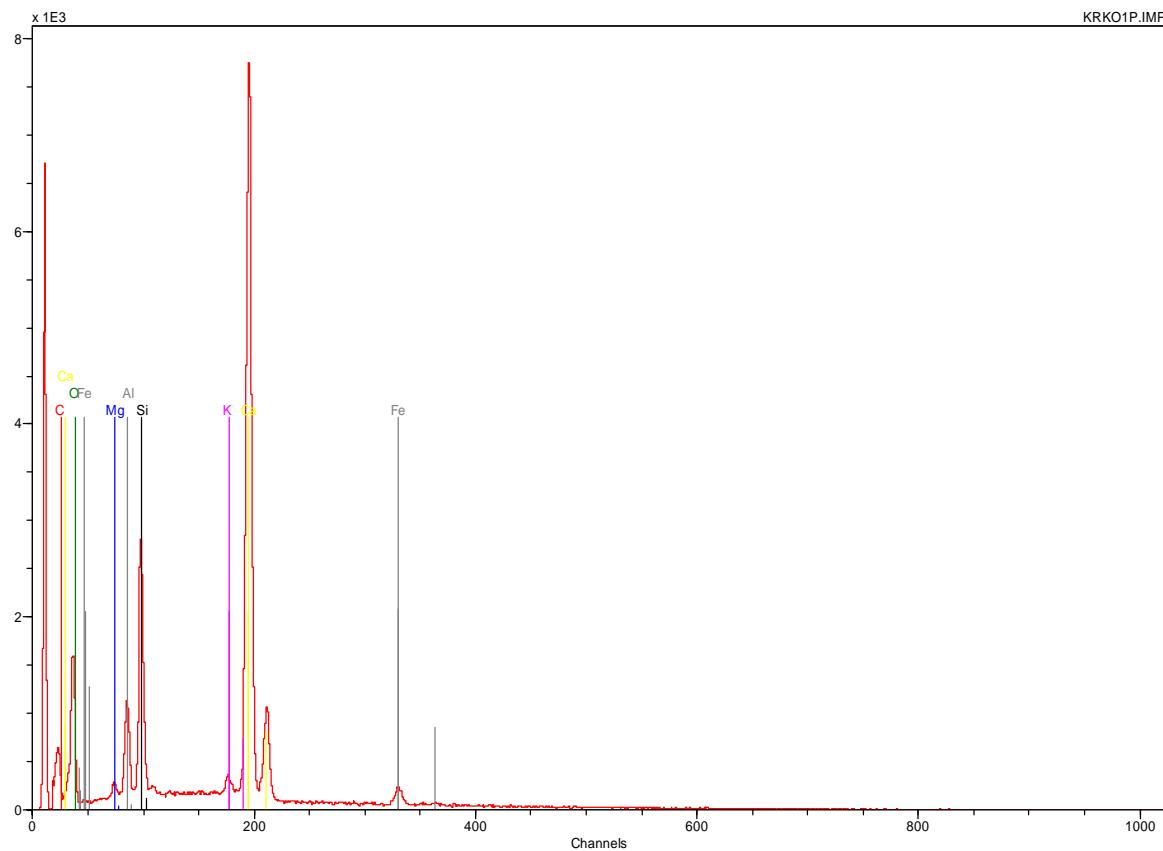


Abb. 63: Röntgenspektrum des kontaminierten Kreidekalks, punktuelle Messung mit den Elementen C, Ca, O, Fe, Mg, Al, Si, K, Messung eines Kreidekorns aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 26. Mai 2003

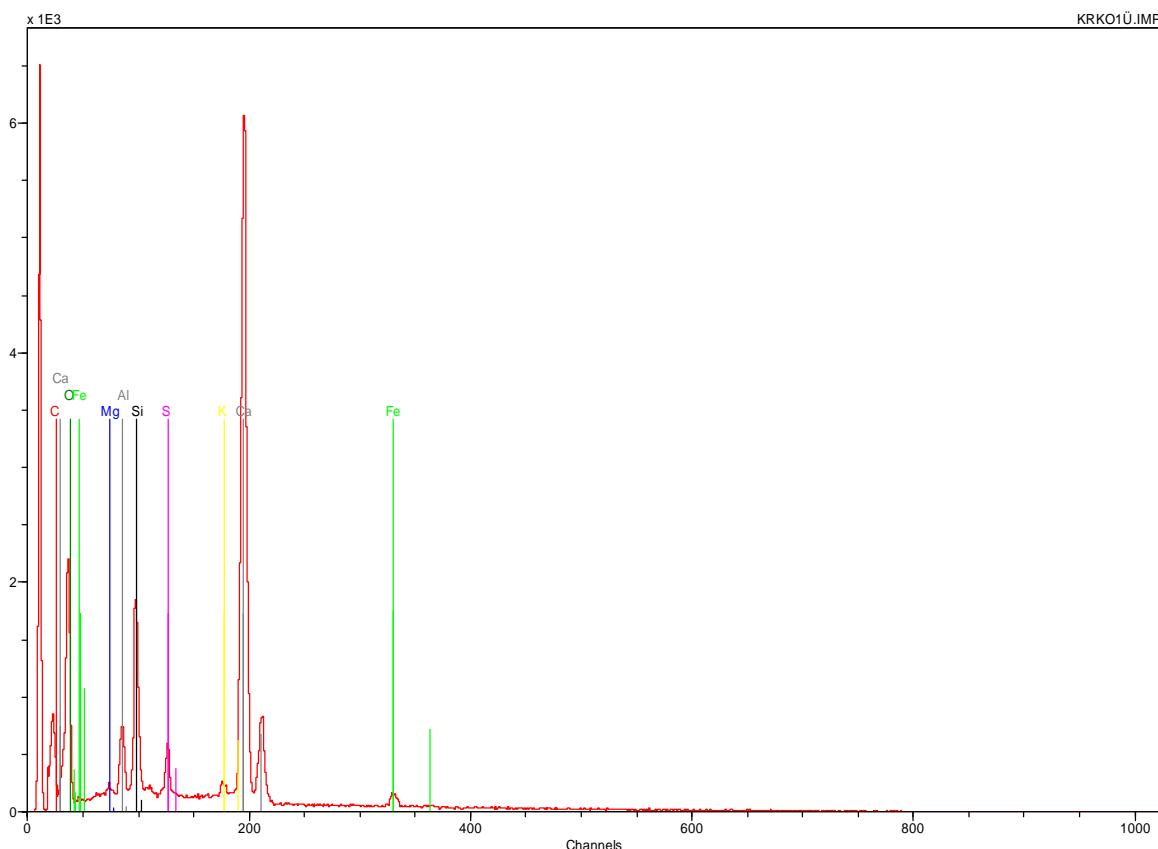


Abb. 64: Röntgenspektrum des kontaminierten Kreidekalks, Überblicksmessung mit den Elementen C, Ca, O, Fe, Mg, Al, Si, S, K, Messung eines Kreidekorns aus der zweiten Füllung vom Feldversuch am 26. Mai 2003

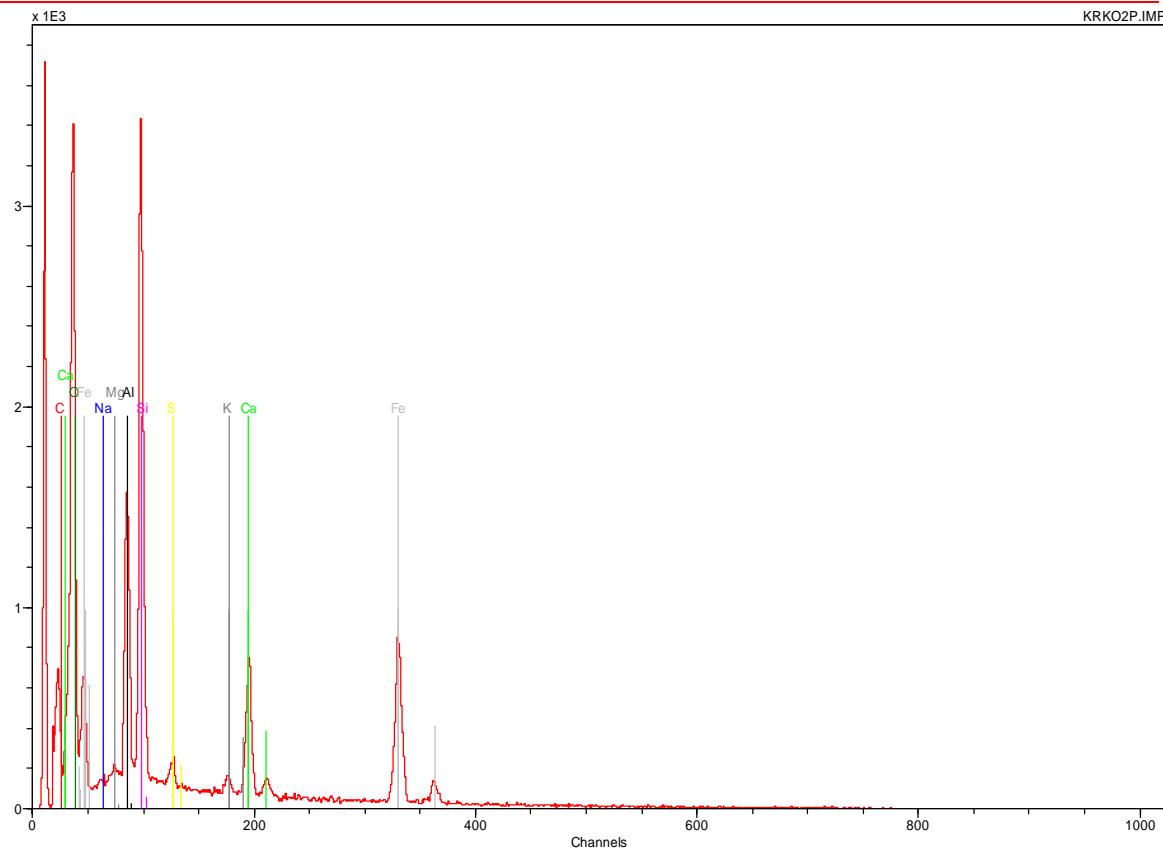


Abb. 65: Röntgenspektrum des kontaminierten Kreidekalks, punktuelle Messung mit den Elementen C, Ca, O, Fe, Mg, Na, Al, Si, S, K, Messung eines Kreidekorns aus der ersten Füllung vom Feldversuch am 16. April 2003

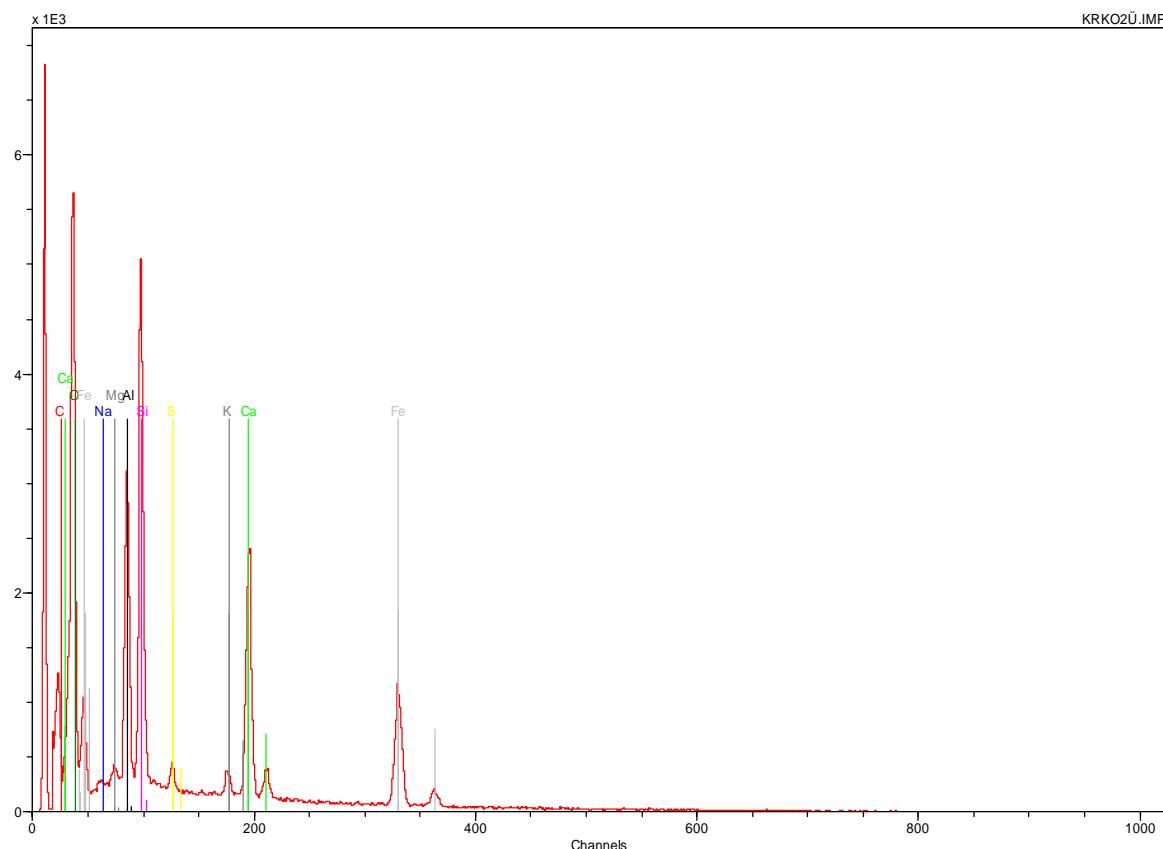


Abb. 66: Röntgenspektrum des kontaminierten Kreidekalks, punktuelle Messung mit den Elementen C, Ca, O, Fe, Mg, Na, Al, Si, S, K, Messung eines Kreidekorns aus der ersten Füllung vom Feldversuch am 16. April 2003

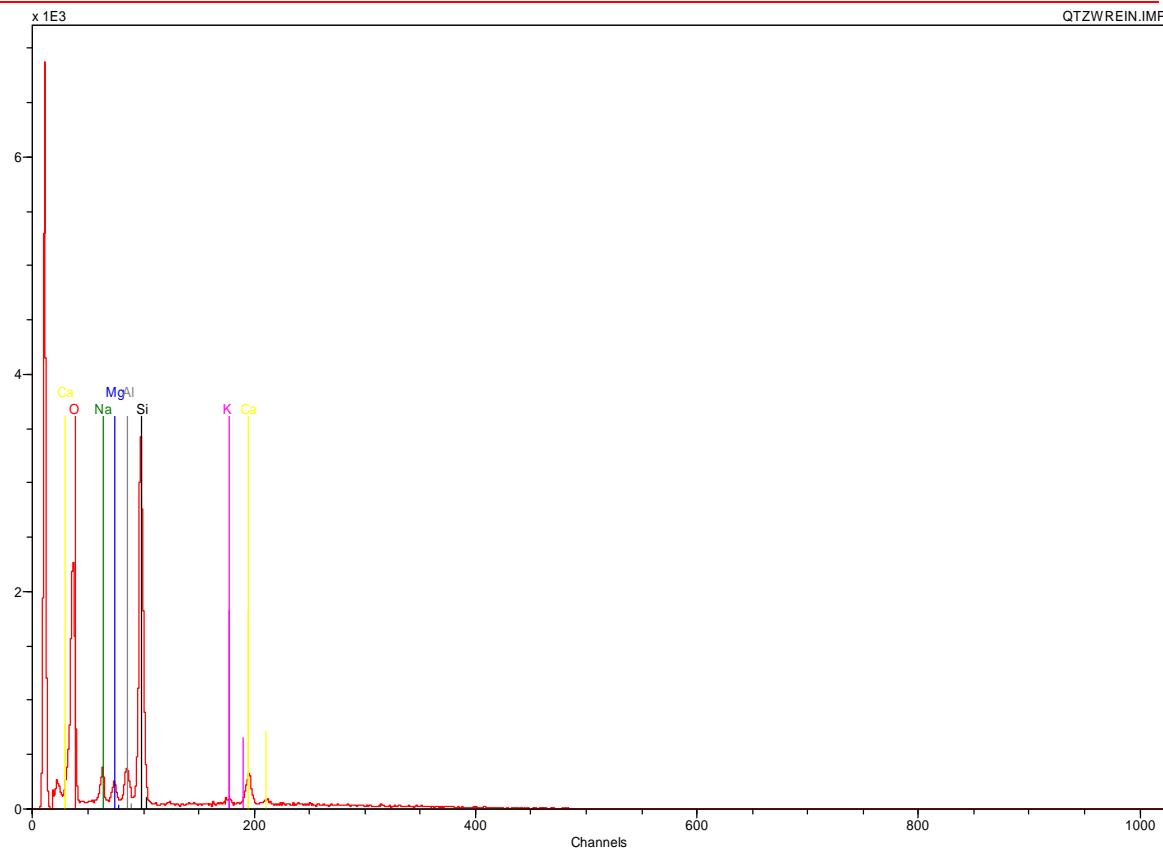


Abb. 67: Röntgenspektrum der reinen Quarzwolle, Überblicksmessung mit den Elementen Ca, O, Na, Mg, Al, Si, K

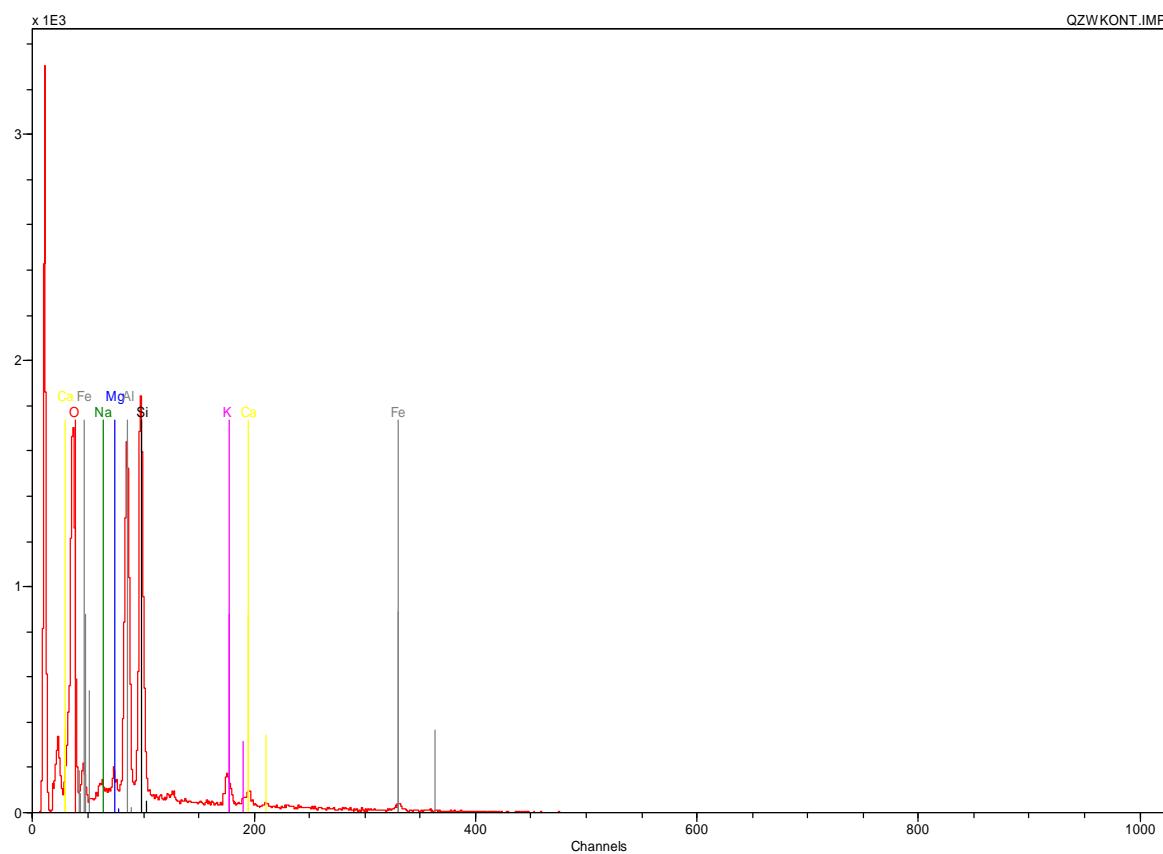


Abb. 68: Röntgenspektrum der kontaminierten Quarzwolle aus der Charge 2 vom Feldversuch am 30. April 2003, punktuelle Messung mit den Elementen Ca, O, Na, Mg, Al, Si, K, Fe

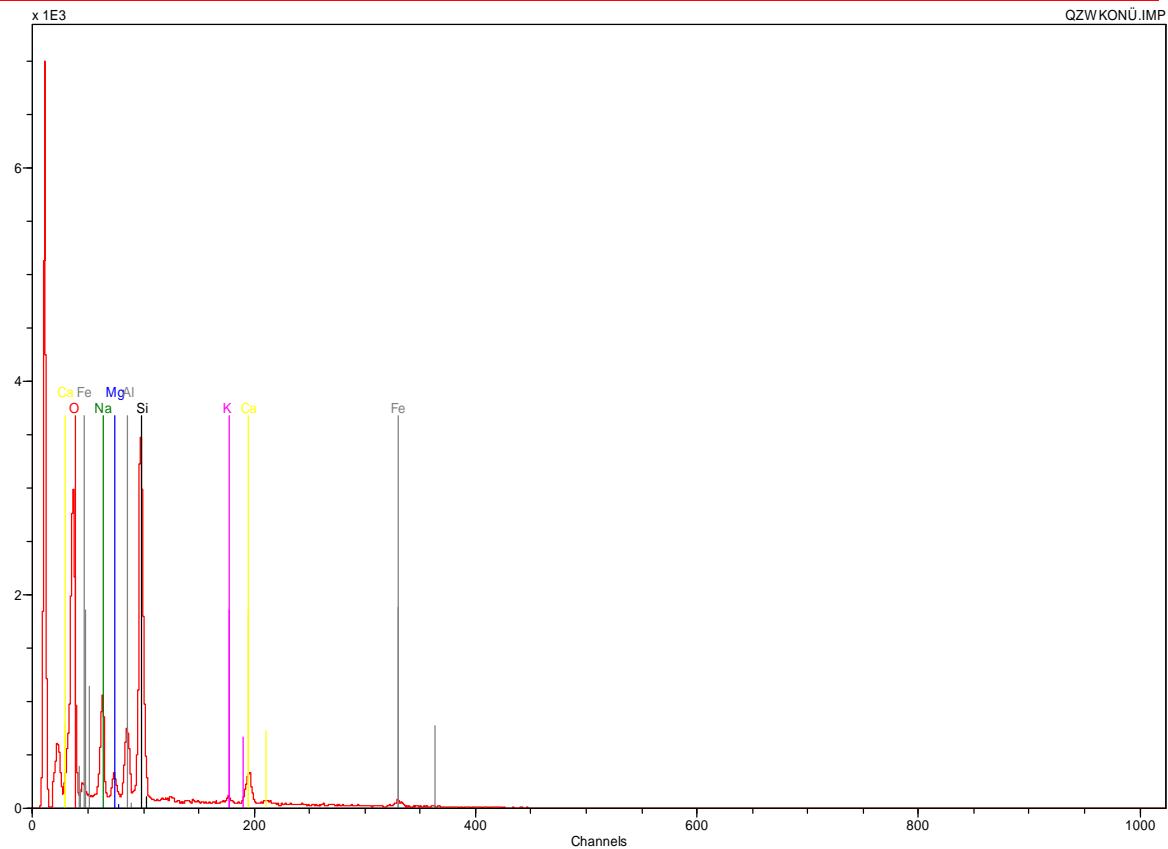


Abb. 69: Röntgenspektrum der kontaminierten Quarzwolle aus der Charge 2 vom Feldversuch am 30. April 2003, Überblicksmessung mit den Elementen Ca, O, Na, Mg, Al, Si, K, Fe

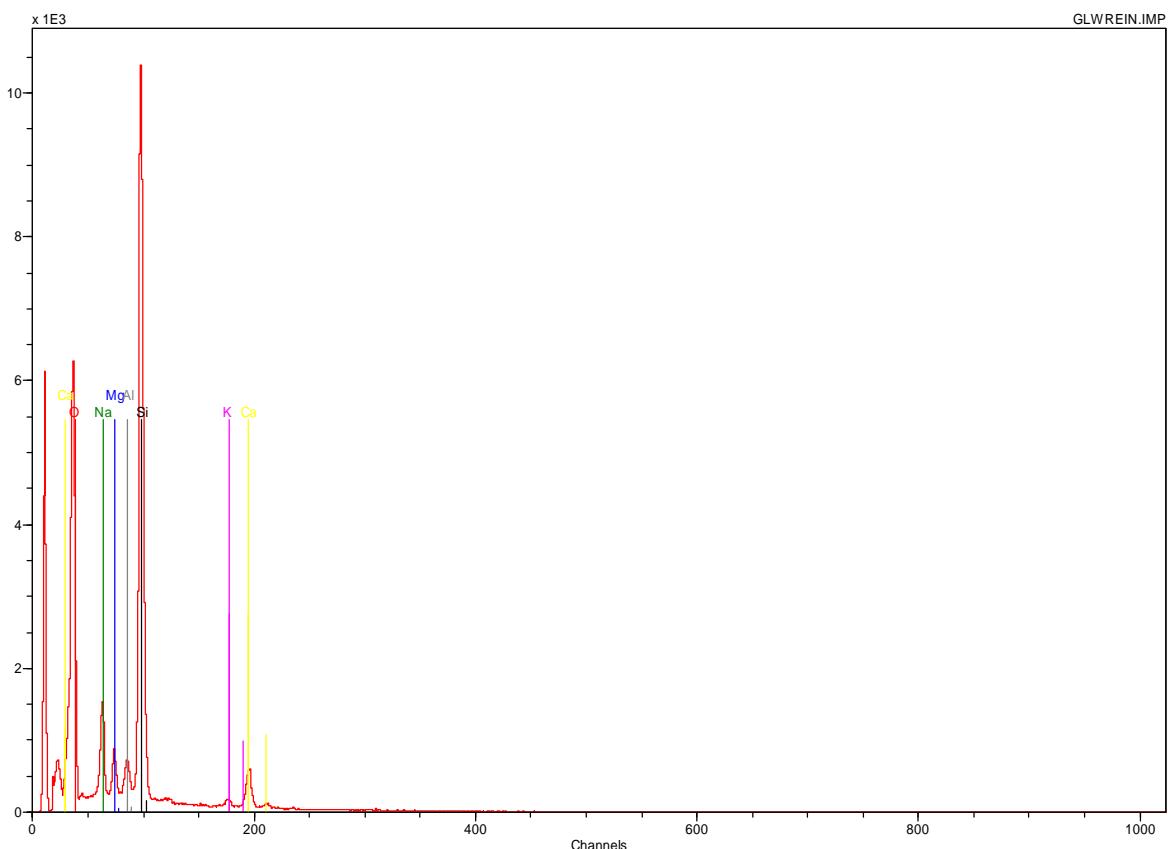


Abb. 70: Röntgenspektrum der reinen Glaswolle, Überblicksmessung mit den Elementen Ca, O, Na, Mg, Al, Si, K



Abb. 71: Röntgenspektrum der kontaminierten Glaswolle aus der Charge 2 vom Feldversuch am 26. Mai 2003, punktuelle Messung mit den Elementen Ca, O, Fe, Al, Si, S, K

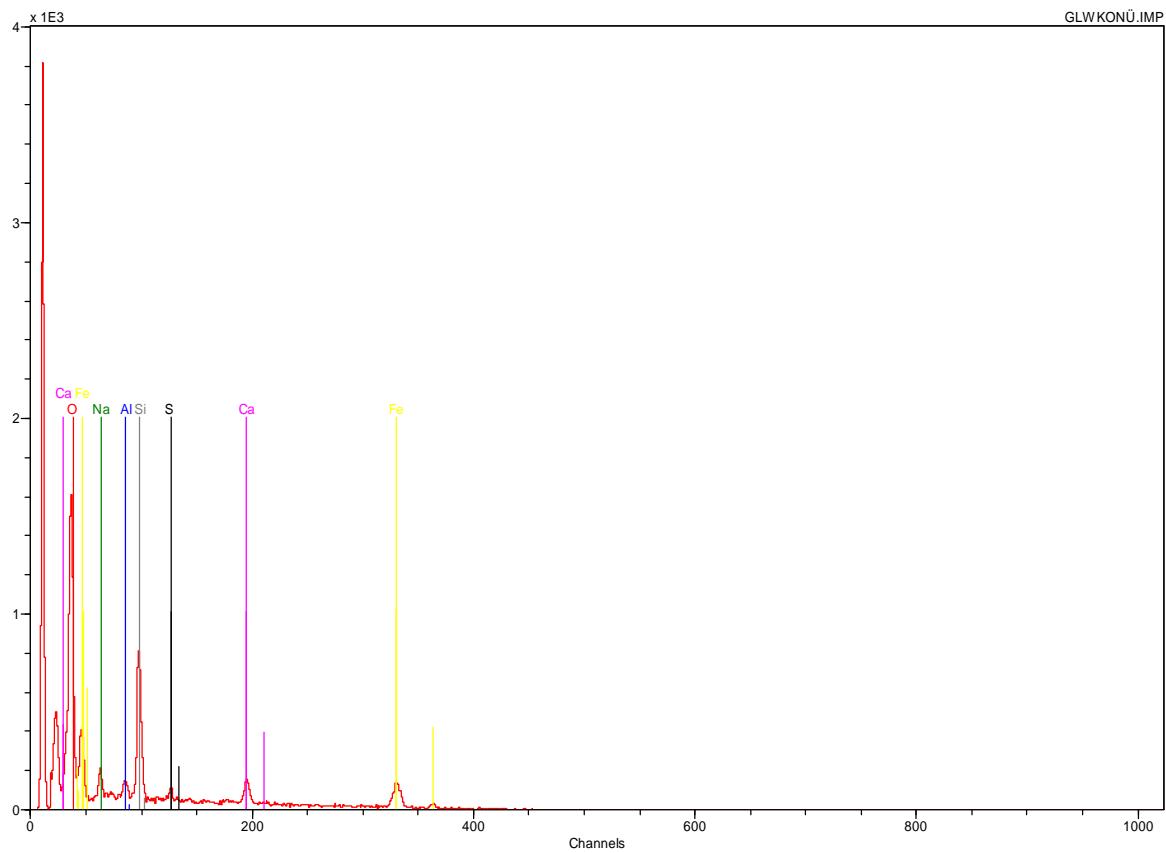


Abb. 72: Röntgenspektrum der kontaminierten Glaswolle aus der Charge 2 vom Feldversuch am 26. Mai 2003, Überblicksmessung mit den Elementen Ca, O, Na, Fe, Al, Si, S

12.6. AUSSCHNITT AUS DER GEOLOGISCHEN KARTE

12.6.1. Geologische Karte von Bayern 1 : 25.000 Bodenmais



Abb. 73: Ausschnitt aus der Geol. Karte von Bayern 1 : 25.000, Blatt Nr. 6944 Bodenmais

- (gcgn)** Körnelgneis „Rabensteiner Gneis“: a) mittel- bis grobkörnig mit eingeregelten Kalifeldspateinsprenglingen
b) mitellkörnig, Klinopyroxen- und Orthopyroxen-führend
- (bgn)** Metatektischer Granat-Cordierit-Sillimanit-Gneis: a) dunkler Lagengneis mit hellen, linsig ausgebildeten Quarz-Feldspat-Aggregaten
b) ohne Plagioklas bzw. Plagioklas-arm, in Erz-Zonen am Silberberg mit Sillimanit-reichen und Quarz-Cordierit-Granat-reichen Horizonten
- (bgn)** Körnelgneis-einlagerungen im Cordierit-Sillimanit-Gneis
- (gbgn)** Granat-Biotit-Plagioklas-Gneis, Orthogneis: intermediärer bis saurer Metatuff
- (Gm)** Mittelkörniger Granit: hellgrauer, mittelkörniger Zweiglimmergranit
- (,fl)** Fließerde: schluffige, sandige Lehme
- (Qt)** Quarzit am Silberberg
- (Ks)** Kalksilikatgestein
- Aufgelassener Bergbau**
- Aufgelassener Bergbau, ehemaliger Pegmatitabbau**

12.6.2. Geologische Karte von Bayern 1 : 500.000

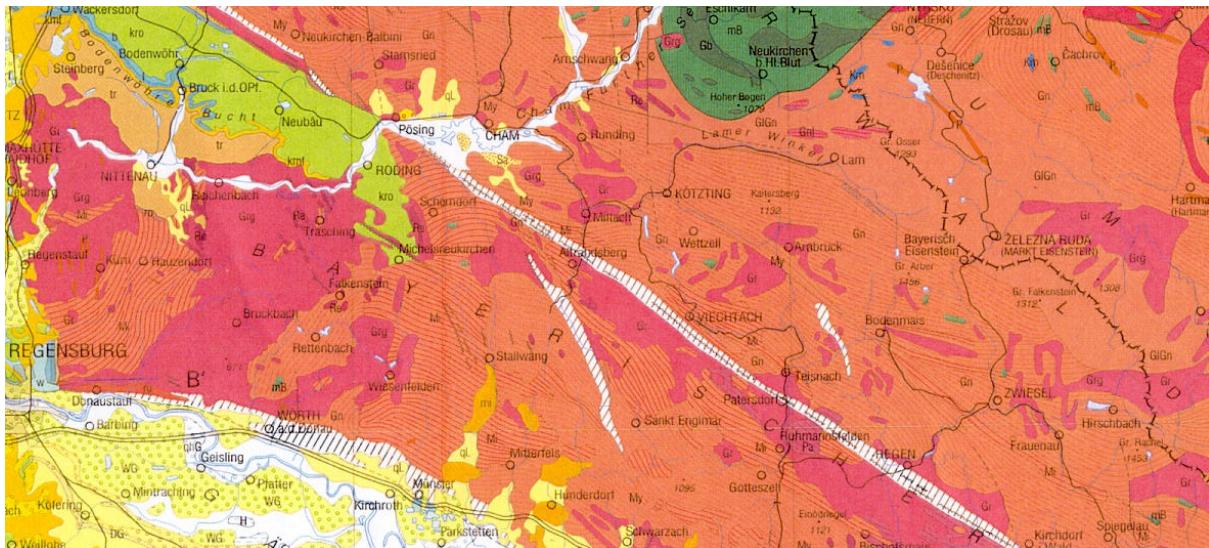
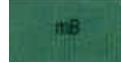


Abb. 74: Ausschnitt aus der Geol. Karte von Bayern, 1 : 500.000

Gn Gneis ungegliedert, mit stellenweiser Graphiteinlagerung (c): Ausgangsgestein: Ton- bis ffstein, Sandstein bis Grauwacke, Mergelstein, „Laterit“, untergeordnet Magmatit;



niederdruckmetamorph, hochtemperierte, z.T. mitteldruckmetamorph

(mB) Metabasit: Amphibolit, Metagabbro, Metadiabas, Prasinit, Eklogit, Peridotit, Serpentinit



(Mi) Gneis, migmatisch, Diatekt, Anatexit, granitisch bis granodioritisch



(Glgn) Glimmerschiefer, Übergang zu Gneis, glimmerreich: Ausgangsgestein – Tonstein, z.T. bitumenführend, Sandstein bis Grauwacke, „Laterit“, Tuff, Tuffit;



(My) Blastomylonit, Perlgneis



Kataklasit bis Mylonit (z.T. „Pfahlschiefer“)